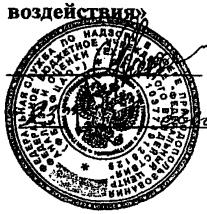
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



_____ **С.А. Хахалин**

«12» декабря 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С МОЛИБДАТОМ АММОНИЯ

ПНД Ф 14.1:2:4.112-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО». к.х.н.  В.С. Талисманов

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом.

Диапазон измерений от 0,05 до 80 мг/дм^3.

Если массовая концентрация фосфат-ионов в анализируемой пробе превышает 1 мг/дм^3, то пробу необходимо разбавлять.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе сульфидов, сероводорода, хроматов, арсенатов, нитритов и железа, устраняют специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – 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, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,05 до 0,5 включ.	8	16
Св. 0,5 до 5 включ.	7	14
Св. 5 до 80 включ.	6	12

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[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 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда и реактивы.

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 690$ нм.
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 или 50 мм.
Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.
Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора фосфат-ионов с массовой концентрацией 1 мг/дм^3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при P=0,95.

3.2 Посуда

Колбы мерные 2-50(100,500,1000)-2, ГОСТ 1770-74.
Пипетки мерные 6(7)-1-5(10); 2-1-25(50), ГОСТ 29227-91.
Цилиндры 2-250; 1-100 ГОСТ 1770-74.
Воронки В ХС, ГОСТ 25336-82.
Колбы конические Кн-2-100-18 ТХС, ГОСТ 25336-82.
Стаканы для взвешивания СВ, ГОСТ 25336-82.
Бутыли из полимерного материала или стекла с притертыми или винтовыми пробками для отбора и хранения проб вместимостью 500-1000 см^3.

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

Серная кислота, ГОСТ 4204-77.
Аммония молибдат, ГОСТ 3765-78.
Аскорбиновая кислота, ГОСТ 4815-76.
Калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат).
Калий марганцевокислый, ГОСТ 20490-75.
Сульфаминовая кислота, ТУ. 6-09-2391-77.
Трилон Б, ГОСТ 10652-73.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1181-89.
Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-76.

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 фосфат-ионов основан на их взаимодействии в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет. Максимум светопоглощения длине волны $\lambda = 690$ нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

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 фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:
температура окружающего воздуха (20±5)°С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность (80±5) %;
напряжение сети (220±22) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

8.1 Отбор и хранение проб воды

8.1.1 Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.1.2 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 250 $см^3$.

8.1.3 Пробу анализируют в день отбора или консервируют добавлением 2-4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ воды и хранят при 3-5° С не более 3 суток.

8.1.4 При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

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

8.2 Подготовка прибора к работе

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

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Приготовление раствора молибдата аммония

3 г молибдата аммония помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. В случае появления мути раствор следует отфильтровать. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли.

8.3.2 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты.

2,16 г аскорбиновой кислоты помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в холодильнике в течение 3-х недель.

8.3.3 Приготовление раствора антимонилтартрата калия.

0,34 г антимонилтартрата калия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

8.3.4 Приготовление раствора серной кислоты.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 наливают 400 см^3 дистиллированной воды и осторожно приливают 70 см^3 концентрированной серной кислоты. После охлаждения, раствор доводят до метки дистиллированной водой.

8.3.5 Приготовление смешанного реактива.

В колбе с притертой пробкой смешивают 125 см^3 раствора серной кислоты (п.8.3.4), 50 см^3 раствора молибдата аммония (п.8.3.1), 50 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (п.8.3.2) и 25 см^3 раствора антимонилтартрата калия (п.8.3.3).

Смешанный реактив готовят непосредственно перед использованием.

8.3.6 Приготовление раствора сульфаминовой кислоты с массовой долей 10%.

10 г сульфаминовой кислоты растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды.

8.4. Приготовление градуировочных растворов

8.4.1 Приготовление градуировочного раствора 1 с массовой концентрацией фосфат-ионов 0,01 мг/дм^3.

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 см^3 раствора должно содержаться 0,01 мг фосфат-ионов.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4.2 Приготовление градуировочного раствора 2 с массовой концентрацией фосфат-ионов 0,001 мг/дм^3.

Раствор готовят соответствующим разбавлением градуировочного раствора 1. В 1 см^3 раствора должно содержаться 0,001 мг фосфат-ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

8.5 Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией фосфат-ионов 0,05-1,0 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.7 и 9.

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

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

№ п/п	Массовая концентрация фосфат-ионов в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть растворов, см^3, помещаемых в мерную колбу вместимостью 50 см^3	
		Раствор 1 с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3	Раствор 2 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3
		График 1 (кювета 50 мм)	
1	0,00		0,0
2	0,05		2,5
3	0,10		5,0
4	0,20	1,0	
5	0,30	1,5	
6	0,40	2,0	
7	0,50	2,5	
		График 2 (кювета 20 мм)	
1	0,00	0,0	
2	0,50	2,5	
3	0,60	3,0	
4	0,70	3,5	
5	0,80	4,0	
6	0,90	4,5	
7	1,00	5,0	

Раствор из мерной колбы переносят в коническую колбу и добавляют реактивы по п.9.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их массовой 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/дм^3.

8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot C \cdot u_{I(TOE)_n}, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфат-ионов в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации фосфат-ионов;

$u_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения $u_{I(TOE)}$ 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.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Сильнокислые и сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют.

9.1.2 Определению мешают сульфиды и сероводород в концентрациях, превышающих 3 мг/дм^3 S^{2-}. Их мешающее влияние можно устранить, прибавляя несколько миллиграммов калия марганцевокислого на 100 см^3 пробы и встряхивая 1-2 мин, раствор должен оставаться розовым. После этого прибавление реактивов проводят в обратном порядке: сначала приливают раствор аскорбиновой кислоты, перемешивают, затем прибавляют смешанный реактив.

9.1.3 Определению мешают хроматы в концентрациях, превышающих 2 мг/дм^3 CrO_4^{2-}. Это мешающее влияние устраняется прибавлением реактивов в обратном порядке (по п.9.1.2).

9.1.4 Определению мешают арсенаты. Их содержание определяют отдельно и вычитают из найденного содержания фосфат-ионов.

9.1.5 Определению мешают нитрит-ионы. Для устранения их мешающего влияния нитритов в смешанный реактив добавляют 10 см^3 10 %-го раствора сульфаминовой кислоты.

9.1.6 Определению мешает железо (III) в концентрации, превышающей 1 мг/дм^3. Для устранения мешающего влияния железа в пробу вводят эквивалентное количество трилона Б.

9.2 Ход анализа

К 50 см^3 пробы, профильтрованной на месте или в тот же день в лаборатории через плотный бумажный фильтр (синяя лента), или к меньшему объему, доведенному до 50 см^3 дистиллированной водой, прибавляют 5,0 см^3 смешанного реактива и через короткое время 0,5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (как указано в п.9.1.2 в присутствии некоторых мешающих веществ реактивы приливают в обратном порядке). Смесь перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 690 нм по отношению к холостому раствору (холостой раствор готовится на дистиллированной воде с добавлением соответствующих реактивов).

Содержание фосфат-ионов в мг/дм^3 находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фосфат-ионов X, (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \qquad (2)$$

где C- массовая концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3:

50- объем, до которого была разбавлена проба, см^3;

V- объем, взятый для анализа, см^3.

Если проба была предварительно разбавлена, при расчете учитывают коэффициент разбавления.

При необходимости за результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (4)$$

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 0,05 до 0,5 включ.	14
Св. 0,5 до 5 включ.	11
Св. 5 до 80 включ.	8

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0{,}01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

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

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0{,}01 \cdot U_л \cdot X$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

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

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X'_{ср} - X_{ср} - C_д | , \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации фосфат-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4)

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации фосфат-ионов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4)

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (6)$$

где $\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации фосфат-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|, \qquad (8)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации фосфат-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}, \qquad (9)$$

где $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации фосфат-ионов в образце для контроля, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

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

Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,05 до 0,5 вкл.	18
Св. 0,5 до 5 вкл.	15
Св. 5 до 80 вкл.	13

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %		
		(от 0,05 – 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 - 5) мг/дм^3	(св. 5 - 80) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	В	1,7	1,7	1,7
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	1,5	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	А	5	4	3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	А	6	5	4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	6,5	5,5	4,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		8	7	6
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		16	14	12

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.

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

№ 012/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с молибдатом аммония,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.112-97 «Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с молибдатом аммония»; 2011 г., на 16 листах.

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.

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» С.А. Хахалин

Дата выдачи: 15.03.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел./факс: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ДЕНЕЖНОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 645-8080, 608-7817, г. Москва, 2008 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 012/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с молибдатом аммония

на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,05 до 0,5 включ.	8	16
Св. 0,5 до 5 включ.	7	14
Св. 5 до 80 включ.	6	12

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фосфат-ионов

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фосфат-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,05 – 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 – 5) мг/дм^3	(св. 5 – 80) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	1,7	1,7	1,7
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,5	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	5	4	3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ПОВ)}$ ($\sigma_{I(ПОВ)}$), %	A	6	5	4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости u_R (σ_R),%	A	6,5	5,5	4,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		8	7	6
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		16	14	12

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 P = 0,95.

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

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 012/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с молибдатом 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,%		
		(0,05 – 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 – 5) мг/дм^3	(св. 5 – 80) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		14	11	8
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		18	15	13

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
Сертификат № RUM 02.33.00389
Дата выдачи: 24.11.2009 г.

Т.Н. Попова

[4] Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, 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. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru