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

ШИД Ф 14.1:2.47-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
Издание 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

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/дм^3.

Если массовая концентрация молибдена в анализируемой пробе ниже 0,04 мг/дм^3, 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 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 0,001 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 P = 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 притертыми или винтовыми пробками вместимостью 250 $см^3$ 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 дистиллированная 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/дм^3, 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) °С;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа;
- относительная влажность не более 80 % при температуре 25 °С;
- 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 реактивов

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 $см^3$, 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 $см^3$ 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 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.4 Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 5%

28 $см^3$ концентрированной серной кислоты растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.5 Приготовление промывного раствора

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 30 $см^3$ разбавленной (1:2) серной кислоты, 25 $см^3$ 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/$см^3$

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к ГСО инструкцией. 1 $см^3$ 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/$см^3$

Помещают 10 $см^3$ основного градуировочного раствора, приготовленного из ГСО, в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты. 1 $см^3$ 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/дм^3. 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 аликвотные части основного градуировочного раствора (см. табл. 2) помещают в мерные колбы вместимостью 25 см^3, добавляют дистиллированную воду до 10 см^3 и проводят анализ по п. 9.2.1.

При построении градуировочного графика 2 аликвотные части рабочего градуировочного раствора (см. табл.2) помещают в мерные колбы вместимостью 25 см^3, доводят до метки дистиллированной водой, затем отбирают по 10 см^3 каждого раствора и помещают в делительные воронки вместимостью 50 см^3. 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	Аликвотная 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/дм^3.

8.5 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:

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot C \cdot u_{l(ТОБ)}, \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов молибдена в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов молибдена, мг/дм^3;

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

Значения $u_{I(ТОБ)}$ 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 отобранной пробы должен быть не менее 50 см^3.

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 см^3 раствора роданида аммония, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при λ = 470 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к холостой пробе. Содержание молибдена в мг/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 реактивы, 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 λ = 470 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к холостой пробе. Содержание молибдена в мг/дм^3 находят по градуировочному графику 2.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию молибдена X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

10.1.1 Вариант 1

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

где C - концентрация молибдена, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

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

V - объем, взятый для анализа, см^3.

10.1.2 Вариант 2 (экстракционно-фотометрический)

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

где C - концентрация молибдена, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (5)$$

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

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=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/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации молибдена, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата k=2), мг/дм^3.

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

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

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - 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 регламентируют 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: $\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(TOE)} \le \sigma_R$, где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_л}$ - 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 $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right| \qquad (7)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации молибдена в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5), мг/дм^3.

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации молибдена в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5), мг/дм^3.

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{U_{л,X}^2 + U_{л,X'}^2}\ , \qquad (8)$$

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 молибдена в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (9)$$

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 $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (10)$$

где $C_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации молибдена в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5), мг/дм^3;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot U_л \cdot C, \qquad (11)$$

где $U_л$ - 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:

$$K_к \leq K \qquad (12)$$

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:

$U_л = 0{,}84 \cdot U(X)$ 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, %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	В	2,4	2,3	2,3
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	2,7	2,6	2,6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	А	12	10	9
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	А	13	12	10
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	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 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 0,001 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, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов 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[3], u_r (σ_r), %	A	12	10	9
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{(ITOБ)}$ ($\sigma_{(ITOБ)}$), %	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.				

[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 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 роданидом 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	r		
		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 (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» **А.Б. Сучков**

Дата выдачи: 07 октября 2013 г.

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

gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6068, 606-7617, г. Москва, 2009 год