

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



**А.Б. Сучков**

**2013 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

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

**ПНД Ф 14.1:2.47-96**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА**

**Издание 2013 г.**

## 1 ВВЕДЕНИЕ

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

Диапазон измерений от 0,001 до 4 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация молибдена в анализируемой пробе ниже 0,04 мг/дм<sup>3</sup>, 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<sup>1</sup> – 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 <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , 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

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

<sup>2</sup> 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  $P=0,95$ .

#### **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<sup>3</sup> 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  $\text{Mo}^{(6+)}$  до  $\text{Mo}^{(5+)}$  проводят тиомочевинной. Чтобы каталитически ускорить восстановление молибдена, в анализируемый раствор вводят в небольшом количестве соль меди.

Если массовая концентрация молибдена в анализируемой пробе ниже  $0,60 \text{ мг/дм}^3$ , 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  $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление  $(84,0-106,7) \text{ кПа}$ ;
- относительная влажность не более 80 % при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- напряжение сети  $(220 \pm 22) \text{ В}$ .

## 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 серноокислой 5-водной

Навеску меди II серноокислой 5-водной (9,83 г) помещают в мерную колбу вместимостью  $500 \text{ см}^3$ , 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> дистиллированной воды.

### **8.2.4 Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 5%**

28 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

### **8.2.5 Приготовление промывного раствора**

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 30 см<sup>3</sup> разбавленной (1:2) серной кислоты, 25 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>**

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к ГСО инструкцией. 1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>**

Помещают 10 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора, приготовленного из ГСО, в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты. 1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>, добавляют дистиллированную воду до 10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой, затем отбирают по 10 см<sup>3</sup> каждого раствора и помещают в делительные воронки вместимостью 50 см<sup>3</sup>. 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 <sup>3</sup>	Аликвотная часть градуировочного раствора (см <sup>3</sup> ), помещаемая в мерную колбу вместимостью 25 см <sup>3</sup>	
		Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,01 мг/см <sup>3</sup> (град. график 1)	Рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,002 мг/см <sup>3</sup> (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<sup>3</sup>.

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{(то\epsilon)}, \quad (1)$$

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

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов молибдена, мг/дм<sup>3</sup>;

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

Значения  $u_{(TOE)}$  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.

## 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 бутылки из стекла или полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 50 см<sup>3</sup>.

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

#### 9.2.2 Вариант 2 (экстракционно-фотометрический)

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

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

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию молибдена  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

### 10.1.1 Вариант 1

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

где  $C$  - концентрация молибдена, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

25 - объем, до которого была разбавлена проба, см<sup>3</sup>;

$V$  - объем, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

### 10.1.2 Вариант 2 (экстракционно-фотометрический)

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

где  $C$  - концентрация молибдена, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>.

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

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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 <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	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<sup>3</sup>,

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации молибдена, мг/дм<sup>3</sup>;

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

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

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

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X \pm U_n$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , при условии  $U_n < U$ , где  $U_n$  - 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:  $\sigma_{R_n} \leq \sigma_{I(ТОЕ)} \leq \sigma_R$ , где  $\sigma_R$  - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

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

$\sigma_{R_n}$  - СКО внутрिलाбораторной 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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле

$$K_x = | X'_{cp} - X_{cp} - C_{\delta} | \quad (7)$$

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

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

$C_{\delta}$  - величина добавки, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K_{\delta}$  рассчитывают по формуле:

$$K_{\delta} = \sqrt{U_{n,x}^2 + U_{n,x'}^2} \quad (8)$$

где  $U_{n,x}$  и  $U_{n,x'}$  - 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<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

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

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле

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

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

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

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

где  $U_n$  – 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:

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

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

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

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ А (информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %		
		От 0,001 – 0,02 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,02 – 0,2 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,2 – 4 мг/дм <sup>3</sup>
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 <sup>4</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	А	12	10	9
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>4</sup> , $u_{(TOE)}$ ( $\sigma_{(TOE)}$ ), %	А	13	12	10
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	А	16	14	12
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		20	17	14
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн}$ ) при $k = 2$ , %		40	34	28
<b>Примечания.</b>				
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</sup> 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<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , 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 <sup>3</sup>	Св. 0,02 – 0,2 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,2 – 4 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, и <sub>1</sub> , %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, и <sub>2</sub> , %	В	2,4	2,3	2,3
Подготовка проб к анализу, и <sub>3</sub> , %	В	2,7	2,6	2,6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , и <sub>r</sub> (σ <sub>r</sub> ), %	А	12	10	9
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , и <sub>преб</sub> (σ <sub>преб</sub> ), %	А	13	12	10
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, и <sub>R</sub> (σ <sub>R</sub> ), %	А	16	14	12
Суммарная стандартная относительная неопределенность, и <sub>c</sub> , %		20	17	14
Расширенная относительная неопределенность, (U <sub>отн.</sub> ) 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.				

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

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

<sup>3</sup> 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

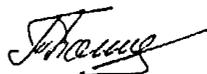
на 2 листах

## 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 <sup>3</sup>	Св. 0,02 – 0,2 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,2 – 4 мг/дм <sup>3</sup>
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  
ТЕХНОГЕНННОГО 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.

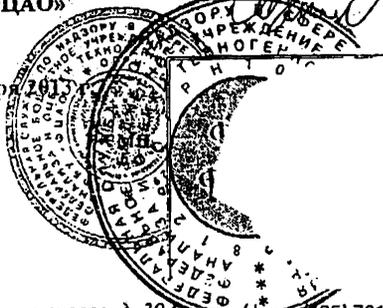
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»

А.Б. Сучков

Дата выдачи: 07 октября 2017



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