
**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды (Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.416-
2010**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МОЛИБДЕНА В ВОДАХ.
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ**

Ростов-на-Дону
2010

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.И. Минина, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 03.03.2010
и УМЗА Росгидромета 17.03.2010

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета
17.03.2010

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации № 70.24-2009 от 01.12.2009

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером
РД 52.24.416-2010 от 31.03.2010

7 ВЗАМЕН РД 52.24.416-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации молибдена в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения	2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы	3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	3
4.2 Реактивы и материалы	5
5 Метод измерений	6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	6
7 Требования к квалификации операторов	7
8 Условия выполнения измерений	7
9 Отбор и хранение проб.....	7
10 Подготовка к выполнению измерений	8
10.1 Приготовление растворов и реактивов	8
10.2 Приготовление градуировочных растворов	9
10.3 Требования к проведению измерений.....	10
10.4 Мешающие влияния и их устранение	10
11 Выполнение измерений.....	11
11.1 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите	11
11.2 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите с добавками.....	11
11.3 Измерение аналитического сигнала в пробе	12
11.4 Измерение аналитического сигнала в пробе с добавками	12
12 Вычисление и оформление результатов измерений	13
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	14
13.1 Общие положения	14
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	14
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости.....	15

Введение

Естественным источником поступления молибдена в водную среду является процесс выщелачивания соединений молибдена из минералов. В незагрязненных речных водах молибден находится в микрограммовых концентрациях.

В поверхностных водах суши соединения молибдена находятся в растворенном состоянии, главным образом, в виде аниона MoO_4^{2-} , при этом часть его может быть связана в высокомолекулярные комплексы.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями молибдена обусловлено их выносом со сточными водами обогатительных фабрик, предприятий цветной металлургии.

Молибден оказывает токсическое воздействие на гидробионты и человека, поэтому содержание его в поверхностных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация (ПДК) растворенных форм молибдена в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет $0,25 \text{ мг/дм}^3$, рыбохозяйственных водоемов - $1,2 \text{ мкг/дм}^3$.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МОЛИБДЕНА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения - 2010-03 -01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенных форм молибдена в пробах поверхностных вод суши в диапазоне от 0,2 до 10,0 мкг/дм³ инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях молибдена необходимо разбавление пробы тридистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации молибдена X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 0,2 до 10,0 включ.	$0,10 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,1 + 0,11 \cdot X$	$0,34 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации молибдена свыше 10,0 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешности измерений для соответствующих пестицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 1 зависимостям.

Предел обнаружения молибдена 0,1 мкг/дм³.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:
- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Полярограф ПУ-1, 5М2.840.016ГО, снабженный регистрирующим устройством, или другой полярограф.

4.1.2 Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.4 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора ионов молибдена ГСО 7768-2000 (далее – ГСО) – 1 шт.

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ - 3 шт.; 200 см³ - 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ - 6 шт.; 5 см³ - 1 шт.; 10 см³ - 2 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ - 1 шт.; 10 см³ - 2 шт.

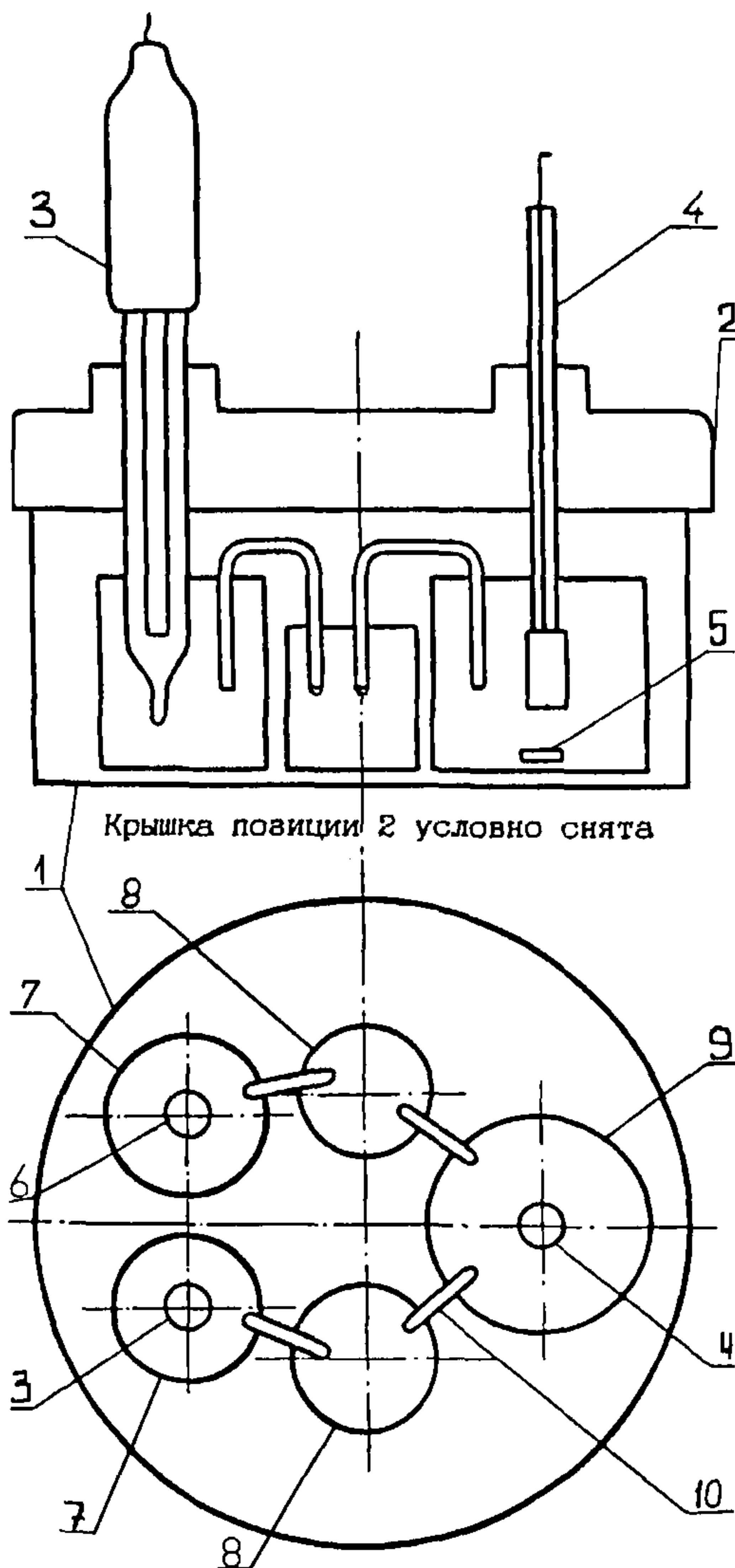
4.1.9 Дозатор пипеточный ДПОПц 1-100-1000 по ТУ 9452-002-33189998-2002 – 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.

4.1.11 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см³ (рисунок 1).

4.1.12 Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ - 1 шт.

4.1.13 Электрод платиновый проволочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку (вспомогательный электрод)
- 1 шт.



- 1 – корпус ячейки; 2 – крышка ячейки; 3 - электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ;
 4 - электрод рабочий; 5 – перемешивающий элемент;
 6 - электрод вспомогательный; 7,8 – вспомогательные стаканчики;
 9 – кварцевый электролизер; 10 – электролитические мостики

Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка

4.1.14 Электрод графитовый (рабочий электрод) ТГЭ, производства ООО НПВП «Ива» - 1 шт.

4.1.15 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 2 шт.

4.1.16 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336 -82 - 3 шт.

4.1.17 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 – 1 шт.

4.1.18 Установка из стекла группы ТС для перегонки воды (круглодонная колба тип К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 см³, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.19 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.20 Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 5-7 мм, диаметром 2 мм в тефлоновой оболочке.

4.1.21 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.22 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.23 Посуда из темного и светлого стекла для хранения растворов вместимостью 100 см³.

4.1.24 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 100 см³; 250 см³; 1000 см³.

4.1.25 Бумага наждачная, шлифовальная, зернистость № 4.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калий роданистый (роданид калия) по ГОСТ 4139-75, х.ч.

4.2.2 Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч.

или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч.

или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.4 Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76, ч.д.а.

4.2.5 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.6 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

4.2.7 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.8 Антипирин фармацевтический.

4.2.9 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.10 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений основано на электрохимическом концентрировании малорастворимого соединения молибдена с антипирином и роданид-ионами на поверхности графитового электрода с последующей регистрацией величины максимального анодного тока. При этом величина аналитического сигнала функционально зависит от концентрации ионов молибдена в анализируемом растворе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации молибдена в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2 и 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при $25 ^\circ\text{C}$;
- напряжение в сети $(220 \pm 10) \text{ В}$;
- частота переменного тока в сети питания $(50 \pm 1) \text{ Гц}$.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в бидистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента». При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 воды и хранят до анализа в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде.

Объём отбираемой пробы не менее 50 см^3 .

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество тридистиллированной воды, приливают 8,5 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.2 Раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный

Растворяют 0,25 г аскорбиновой кислоты в 25 см³ тридистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дн.

10.1.3 Раствор роданида калия, 5 %-ный

Растворяют 5 г роданида калия в 95 см³ тридистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дн.

10.1.4 Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.5 Раствор перманганата калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г перманганата калия в 90 см³ 4 %-ного раствора гидроксида натрия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.6 Бидистиллированная вода

В круглодонную колбу установки для перегонки воды наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см³ щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дн в полиэтиленовой посуде.

10.1.7 Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в круглодонную колбу установки для перегонки воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.8 Насыщенный раствор хлорида калия

Растворяют 60 г хлорида калия в 140 см³ тридистиллированной воды, нагретой до 60 °С. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией молибдена $1,00 \text{ мг/см}^3$.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $10,0 \text{ мг/дм}^3$ вскрывают ампулу ГСО и переносят её содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $1,0 \text{ см}^3$ образца с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 1 мес.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $0,50 \text{ мг/дм}^3$ (500 мкг/дм^3) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 приливают $5,0 \text{ см}^3$ раствора молибдена с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 7 дн.

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $0,10 \text{ мг/дм}^3$ (100 мкг/дм^3) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 приливают $1,0 \text{ см}^3$ раствора молибдена с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор используют в течение рабочего дня.

10.2.5 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (50 мкг/дм^3) в мерную колбу вместимостью 200 см^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 приливают $1,0 \text{ см}^3$ раствора молибдена с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор используют в течение рабочего дня.

10.3 Требования к проведению измерений

10.3.1 В процессе анализа одной пробы после каждого измерения аналитического сигнала производят электрохимическую регенерацию поверхности электрода. Устанавливают на полярографе время задержки потенциала 0,1 с и выдерживают электрод в исследуемом растворе при потенциале от плюс 0,9 В до плюс 1,1 В в течение 3 мин при непрерывном перемешивании раствора. Непосредственно перед измерением аналитического сигнала необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с.

10.3.2 При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода обновить механически с помощью бумаги наждачной шлифовальной и обмыть тридистиллированной водой. Качество зачистки электрода существенно влияет на величину аналитического сигнала и погрешность измерений.

10.3.3 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения аналитического сигнала фонового электролита (холостой опыт). Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается аналитический сигнал фонового электролита, равный или близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

10.3.4 Все измерения для одной части пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

10.3.5 Для получения достоверного результата регистрируют не менее трех измерений аналитического сигнала одной пробы и для одной точки графика берут его среднее значение.

10.3.6 Введение добавок в электролизер проводят при работе полярографа в режиме регенерации электрода.

10.3.7 Для каждой пробы выполняют два параллельных измерения.

10.4 Мешающие влияния и их устранение

Органические вещества в концентрациях, соответствующих их содержанию в поверхностных водах, не оказывают мешающего влияния на результаты определения молибдена, и оно возможно без предварительной подготовки пробы.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

11 Выполнение измерений

11.1 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 10,0 см³ тридистиллированной воды, 8,5 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, 1 см³ раствора роданиа калия, 0,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 0,2 г антипирина.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют раствором соляной кислоты концентрацией 1,0 моль/дм³. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Графитовый электрод, подготовленный в соответствии с 10.3.2, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, помещают во вспомогательные емкости. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 0,25×1, дифференцирование +10, вид полярографии - постоянно-токовая, амплитуда развертки 0,55 В, скорость изменения развертки потенциала 30 мВ/с.

Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале минус 0,3 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 3 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют аналитический сигнал фонового электролита в стадии электроокисления молибдена при потенциале 0,1 В. Аналитический сигнал фонового электролита h_f регистрируют 3 раза. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода в соответствии с 10.3.1.

11.2 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите с добавками

В режиме регенерации электрода в электролизер последовательно вводят две добавки по 0,1 см³ градуировочного раствора молибдена с массовой концентрацией 100 мкг/дм³, перемешивая каждый раствор для образования комплекса в течение 15 мин. После введения каждой добавки проводят электролиз полученных растворов с концентрация-

ми добавок $C_{ф1}$ и $C_{ф2}$ и регистрируют трижды величины аналитических сигналов $h_{ф1}$ и $h_{ф2}$ в условиях, аналогичных 11.1.

Выполнение процедур, описанных в 11.1 и 11.2, осуществляют при замене раствора одного или более реактивов, используемых в определении.

11.3 Измерение аналитического сигнала в пробе

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки помещают 10,0 см³ анализируемой пробы 8,5 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, 1 см³ раствора роданида калия, 0,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 0,2 г антипирина и выполняют измерение аналитического сигнала пробы h_0 согласно 11.1.

11.4 Измерение аналитического сигнала в пробе с добавками

В соответствии с рекомендациями таблицы 2 в электролизер с пробой последовательно вводят две добавки C_1 и C_2 градуировочного раствора молибдена и выполняют измерение аналитических сигналов в пробе с добавками h_1 и h_2 согласно 11.2.

Если после введения добавки наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала, для анализа следует брать 2 или 3 см³ пробы и доводить общий объем раствора в электролизере до 20 см³ тридистиллированной водой.

Таблица 2 - Объемы и концентрации добавок градуировочных растворов

Диапазон измерений массовой концентрации молибдена, мкг/дм ³	Объем добавок градуировочного раствора, см ³		Концентрация градуировочного раствора, мкг/дм ³	Концентрация молибдена в анализируемом растворе, мкг/дм ³	
	V ₁	V ₂		C ₁	C ₂
От 0,2 до 1,0 включ.	0,1	0,2	50	0,25	0,50
От 1,0 до 5,0 включ.	0,2	0,2	100	1,0	1,0
От 5,0 до 10,0 включ.	0,1	0,2	500	2,5	5,0

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию молибдена в анализируемой пробе X , мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = 2 \cdot (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_0}{h_2 - h_1} - (C_{\phi 2} - C_{\phi 1}) \cdot \frac{h_{\phi}}{h_{\phi 2} - h_{\phi 1}} \quad (2)$$

Если $h_{\phi} = 0$, то массовую концентрацию молибдена в анализируемой пробе X , мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = 2 \cdot (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_0}{h_2 - h_1} \quad (3)$$

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (4)$$

где \bar{X} - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости поступают в соответствии с 13.2;

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации молибдена, мкг/дм³ (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_n (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_n < \Delta, \quad (5)$$

где $\pm \Delta_n$ - границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм³.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1 , X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации молибдена в пробе воды, мкг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мкг/дм³ (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n . \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3,6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.2.6 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \sigma_R . \quad (9)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 – 6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863)222-44-70
Телефон (863)222-66-68
E-mail: ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений № 70.24-2009

Методика выполнения измерений массовой концентрации молибдена в поверхностных водах инверсионным вольтамперометрическим методом разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.416-2010 Массовая концентрация молибдена в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности измерений и ее составляющих при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации молибдена $X, \text{мкг/дм}^3$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_p, \text{мкг/дм}^3$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \text{мкг/дм}^3$	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c, \text{мкг/дм}^3$	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta, \text{мкг/дм}^3$
От 0,2 до 10,0 включ.	$0,10 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,1+0,11 \cdot X$	$0,34 \cdot X$

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации молибдена X , мкг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) г, мкг/дм ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R , мкг/дм ³
От 0,2 до 10,0 включ.	$0,28 \cdot X$	$0,44 \cdot X$

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 01.12.2009 г.

Директор



А.М. Никаноров

Главный метролог

А.А. Назарова