ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Федеральное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений
по Уральскому федеральному округу»
(ФБУ «ЦЛАТИ по УФО»)

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «ЦЛАТИ по УФО»
_____ Т. М. Кудрявцева
«__» _____ 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ НИТРАТ-ИОНОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТХОДОВ ОТ ВОДОПОДГОТОВКИ, ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

МИ-ПО-1/2011

ПНД Ф 16.1:3.72-2012

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

КОПИЯ ВЕРНА
НАЧАЛЬНИК ИД
ФГБУ «ЦЛАТИ по УФО»
ГУСЕВА

ЕКАТЕРИНБУРГ 2012

gost.e-ecolog.ru

Методика разработана Федеральным бюджетным учреждением «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу» (ФБУ «ЦЛАТИ по УФО»), аттестована ФГУП «УНИИМ» в соответствии с ГОСТ Р 8.563. и внесена в «Реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга»

Свидетельство об аттестации № 224.0335/01.00258/2011 от 29.09.2011 г.

М.П.

Сведения о разработчике:

Федеральное бюджетное учреждение «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу» (ФБУ «ЦЛАТИ по УФО»)

Адрес: 620049,г. Екатеринбург, ул. Мира, 23, оф. 604.

Телефон/факс: (343) 374-49-91/374-38-31

e-mail: gost.e-ecolog.ru

1. Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли нитрат-ионов в пробах почв, отходов от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды потенциометрическим методом с использованием нитратселективного электрода.

Методика измерений предназначена для проведения производственного экологического контроля, государственного экологического надзора, научных и исследовательских работ.

Методика может применяться в экоаналитических лабораториях промышленных предприятий, подведомственных лабораториях органов исполнительной власти, научных учреждений.

Диапазон измерения массовой доли нитрат-иона от 10 до 100000 мг/кг включительно.

Методика не может использоваться для измерения массовой доли нитрат-ионов в органических растворителях, а также в растворах, содержащих поверхностно-активные вещества (смеси растворителей, лакокрасочные материалы, эмульсии, смазочно-охлаждающие и моющие смеси и пр.), так как на поверхности электрода образуется пленка, непроницаемая для нитрат-ионов, находящихся в растворе.

2. Термины и определения

В настоящем документе применены термины «ионселективный электрод», «электрод сравнения», «потенциал ионселективного электрода», «градуировочная характеристика» по Р 50.2.034-2004 «ГСИ. Электроды ионселективные для определения активности (концентрации) ионов в водных растворах. Методика поверки».

3. Метод измерений

Потенциометрический метод измерений позволяет определять содержание ионов в исследуемом растворе по зависимости электрохимического потенциала (ионселективного) электрода от активности (концентрации) иона в растворе. Применительно к измерительной задаче данной методики метод измерений предусматривает предварительный перевод нитрат-ионов из исходной пробы почвы или

отхода в водный раствор и последующее прямое измерение массовой концентрации нитрат-ионов в растворе с использованием электродной системы и иономера.

Используемая электродная система состоит из ионселективного электрода (нитратселективный электрод) и электрода сравнения (хлоридсеребряный электрод). Действие нитратселективного электрода основано на избирательной проницаемости его мембраны, в результате чего на границе раздела фаз электродный материал – электролит устанавливается разность потенциалов, зависящая от активности (концентрации) нитрат-ионов в растворе.

Измерение потенциала ионселективного электрода проводят на иономере в режиме милливольтметра.

4 Показатели точности измерений

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости.

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости[1] (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности методики при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 10 до 100000 вкл.	5	8	20	25

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

[1] Показатель воспроизводимости установлен на основе межлабораторного эксперимента, проведенного в 2011 году между шестью лабораториями ФБУ «ЦЛАТИ по УФО», расположенными в городах: Екатеринбург, Нижний Тагил, Каменск-Уральский, Ирбит.

[2] соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k=2.

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

5. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

При выполнении измерений массовой концентрации нитрат-ионов применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы.

5.1 Средства измерений

Иономер любого утвержденного типа с диапазоном измерения потенциала в режиме милливольтметра от -1999 мВ до +1999 мВ и пределами основной абсолютной погрешности не более ± 2,0 мВ.

Весы лабораторные специального класса точности с действительной ценой деления шкалы d не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, по ГОСТ Р 53228-2008.

Ионоселективный электрод тип Элис-1, модификация ЭЛИС-121 NO_3 (регистрационный номер описания типа № 23273-02) или «ЭЛИТ», модификация Элит - 021-10 (регистрационный номер описания типа № 17515-03).

Электрод сравнения тип ЭСр-1, модификация хлоридсеребряный ЭСр-10101 (регистрационный номер описания типа № 41623-09).

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные 2 класса точности 1-2-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры 1-100-2 по ГОСТ 1770-74.

Используемые средства измерения должны быть поверены в установленные сроки.

5.2 Реактивы и стандартные образцы

Калий азотнокислый, х.ч. по ГОСТ 4217-77.

Алюмокалиевые квасцы, ч.д.а. по ГОСТ 4329-77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 или вода для лабораторного анализа 1-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005 или вода эквивалентной чистоты (далее – дистиллированная вода).

Стандартный образец утвержденного типа состава раствора нитрат-ионов с аттестованным значением массовой концентрации нитрат-ионов 1 мг/см^3 и пределами относительной погрешности аттестованного значения ±1%.

5.3 Вспомогательное оборудование и материалы

Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Сита с диаметром отверстия не более 1 мм.

Фарфоровые ступки с пестиками по ГОСТ 9147-80.

Перемешивающее устройство типа ПЭ 6410 со скоростью вращения не менее 100 об/мин.

Мешалка магнитная.

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

Центрифуга лабораторная.

Мельница лабораторная.

5.4 Посуда

Стаканы химические Н-2-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Стаканы для взвешивания СВ-24/10, СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.

Колбы конические Кн-2-250 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Воронки лабораторные В-75-110 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Эксикатор 2-290 по ГОСТ 25336-82.

Примечание – Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, стандартных образцов утвержденных типов, вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

6. Требования техники безопасности

При выполнении определения содержания нитрат-ионов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами по ГОСТ 12.1.007-76, соблюдать требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009, а так же требования, изложенные в технической документации к электрическим приборам.

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

7. Требования к квалификции оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются сотрудники, имеющие высшее или средне-специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод потенциометрического определения в процессе тренировки и показавшие удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

8. Условия проведения измерений

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5) ^{0}C;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа; (630-800) мм рт.ст.;
- относительная влажность воздуха не более 80 %;
- напряжение питания электросети (220 ± 22) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;

Температура и pH анализируемых растворов должны соответствовать диапазонам допускаемых значений, приведенным в описаниях типов средств измерений: ионселективный электрод, электрод сравнения.

При отсутствии у иономера термокомпенсатора температура измеряемых растворов должна быть одинакова.

При использовании портативных иономеров, работающих от источников постоянного напряжения, требования к напряжению питающих элементов предъявляются в соответствии с технической документацией на используемое оборудование.

9. Отбор и подготовка проб

9.1 Отбор проб

Отбор проб осуществляется в соответствии с требованиями нормативной документации:

ГОСТ 17.4.3.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб»;

ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

Кроме того, отбор может осуществляться в соответствии с другими утвержденными нормативными документами:

ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений

искусственно созданных водоемов, прудков накопителей и гидротехнических сооружений»;

ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации к отбору и подготовке проб, общие положения».

9.2 Подготовка проб к выполнению измерений

Допускается проводить анализ проб, как в состоянии естественной влажности, так и предварительно высушенных. Пробы в состоянии естественной влажности допускается хранить не более 24 часов при температуре от 1 до 5 ^{0}С, после чего пробы должны быть либо проанализировны, либо высушены. Высушивание проб осуществляется при комнатной температуре в течение суток. Воздушно-сухую пробу измельчают (в ступке или на мельнице) и просеивают через сито с диаметром отверстия не более 1 мм. Непросеянные фрагменты измельчают повторно и снова просеивают.

10. Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление экстрагирующего раствора

10.1.1 Приготовление 1 % раствора алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$).

Навеску алюмокалиевых квасцов массой 10,0 г, взвешенную с точностью до 0,1 г, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Приливают 500 см^3 дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения. Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и еще раз тщательно перемешивают. Раствор готовят в день анализа. Приготовленный раствор хранению не подлежит.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Приготовление основного градуировочного раствора нитрат-ионов с молярной концентрацией 1 моль/дм^3.

Основным раствором для построения градуировочной характеристики является раствор нитрата калия с молярной концентрацией 1 моль/дм^3. Для приготовления 1 дм^3 основного раствора навеску нитрата калия массой 101,103 г (высушенного до постоянной массы при температуре 105 ^{0}С), взвешенного с точностью до 0,001 г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Приливают 500 см^3 1%-ого раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают до полного растворения. Полученный раствор доводят до метки 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов и еще раз тщательно перемешивают.

Раствор хранится в закрытой стеклянной емкости не более 1 месяца. При появлении мути или осадка раствор готовят заново.

10.2.2 Приготовление градуировочного раствора нитрат-ионов с молярной концентрацией 10^{-1} моль/дм^3

Пипеткой вместимостью 5,0 см^3 отбирают 5,0 см^3 основного градуировочного раствора нитрат-ионов с концентрацией 1 моль/дм^3, вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов.

Раствор готовится в день анализа и хранению не подлежит.

10.2.3 Приготовление раствора с молярной концентрацией 10^{-2} моль/дм^3

Пипеткой вместимостью 5,0 см^3 отбирают 5,0 см^3 раствора нитрата натрия с концентрацией 10^{-1} моль/дм^3, вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов.

Раствор готовится в день анализа и хранению не подлежит.

10.2.4 Приготовление раствора с молярной концентрацией 10^{-3} моль/дм^3

Пипеткой вместимостью 5,0 см^3 отбирают 5,0 см^3 раствора нитрата натрия с концентрацией 10^{-2} моль/дм^3, вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов.

Раствор готовится в день анализа и хранению не подлежит.

10.2.5 Приготовление раствора с молярной концентрацией 10^{-4} моль/дм^3

Пипеткой вместимостью 5,0 см^3 отбирают 5,0 см^3 раствора нитрата натрия с концентрацией 10^{-3} моль/дм^3, вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов.

Раствор готовится в день анализа и хранению не подлежит.

10.2.6 Приготовление раствора с молярной концентрацией 10^{-5} моль/дм^3

Пипеткой вместимостью 5,0 см^3 отбирают 5,0 см^3 раствора нитрата натрия с концентрацией 10^{-4} моль/дм^3, вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1%-ым раствором алюмокалиевых квасцов.

Раствор готовится в день анализа и хранению не подлежит.

10.3 Подготовка нитратселективного электрода.

Нитратселективный электрод готовят к работе в точном соответствии с руководством по эксплуатации, прилагаемым к электроду.

Перед началом работы нитратселективный электрод выдерживают в течение 24 часов в растворе нитрата калия с концентрацией 10^{-2} моль/дм^3 (приготовленный по п. 10.2.3) при комнатной температуре. Перед работой нитратселективный электрод

тщательно промывают в дистиллированной воде до установления минимального постоянного значения потенциала.

10.4 Подготовка электрода сравнения

Электрод сравнения готовят к работе в точном соответствии с руководством по эксплуатации, прилагаемым к вспомогательному электроду.

Перед работой необходимо убедиться в наличии электролита в используемом электроде сравнения. Необходимо поддерживать уровень электролита не менее половины внутреннего объема электрода сравнения. Во время проведения измерений отверстие, предназначенное для заливки электролита в электрод сравнения, должно быть открыто.

Между измерениями вспомогательный электрод хранят в дистиллированной воде с закрытым заливочным отверстием.

10.5 Установление градуировочной характеристики

Непосредственно перед измерением производят установление градуировочной характеристики нитратселективного электрода. При этом используют нитратселективный электрод, электрод сравнения, иономер, градуировочные растворы, что позволяет установить зависимость потенциала ионоселективного электрода относительно электрода сравнения от активности (концентрации) нитрат-ионов в растворе. Эта зависимость индивидуальна для каждой пары используемых электродов (ионоселективный электрод – электрод сравнения) и поэтому является обязательной процедурой, предшествующей измерениям.

Установление градуировочной характеристики проводят перед каждым измерением по градуировочным растворам нитрата калия с пятью молярными концентрациями (10^{-5} моль/дм^3, 10^{-4} моль/дм^3, 10^{-3} моль/дм^3, 10^{-2} моль/дм^3 и 10^{-1} моль/дм^3).

Измерение градуировочных растворов проводят в порядке возрастания их молярных концентраций. Для этого 50 см^3 раствора нитрата калия с молярной концентрацией 10^{-5} моль/дм^3 помещают в стакан вместимостью 100 см^3. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электродную пару (нитратселективный электрод и электрод сравнения). Скорость перемешивания растворов при построении градуировочного графика и при измерении содержания нитрат ионов в рабочих пробах должна быть примерно одинаковая. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала (потенциал считается постоянным, если в течение 2 - 3 минут изменяется не более, чем на 1 мВ). Время установления постоянного значения потенциала зависит от используемого электрода и молярной концентрации градуировочного раствора. Описанную процедуру повторяют для остальных градуировочных растворов.

По результатам измерений строят градуировочную зависимость потенциала ионоселективного электрода (мВ) от значений показателя концентрации нитрат-ионов в растворе (pNO_3). Обработку полученных результатов проводят по методу наименьших квадратов. Для этого по оси абсцисс откладывают значение pNO_3 градуировочных растворов, а по оси ординат значения потенциалов, соответствующих данному градуировочному раствору (тангенс угла наклона полученной прямой соответствует крутизне основной электродной функции). По полученным данным проверяют крутизну линейной части градуировочной характеристики электрода. При температуре (25±5) ^{0}С крутизна основной электродной функции должна составлять (59±3) мВ. Допускается математическую обработку градуировочной характеристики и результатов анализа проводить с помощью компьютерных программ (например Microsoft Office Excel) .

Соотношение значений показателя концентрации нитрат-ионов в растворе (pNO_3) от молярной концентрации нитрат-ионов в градуировочных растворах приведена в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость pNO_3 от молярной концентрации нитрат-инов в градуировочном растворе.

Молярная концентрация градуировочного раствора, моль/дм^3	pNO_3 (показатель концентрации нитрат-ионов в растворе)
10^{-5}	5,0
10^{-4}	4,0
10^{-3}	3,0
10^{-2}	2,0
10^{-1}	1,0

11. Выполнение измерений

Проводят два единичных измерения в условиях повторяемости (параллельные определения).

11.1 Определение влажности анализируемых проб

11.1.1 Подготовка стаканчиков для взвешивния (бюксов).

Пустые пронумерованные бюксы помещают в сушильный шкаф и доводят до постоянной массы при температуре (105±5) ^{0}С, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,001 г. Бюксы считаются доведенными до постоянной массы, если разность двух последовательных взвешиваний одного и того же бюкса не превышает 0,002 г.

11.1.2 Определение влажности проб

Навеску анализируемой пробы массой 5,0 г помещают в заранее подготовленный по п. 11.1.1 бюкс. Бюкс с пробой помещают в нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре (105±5) ^{0}С в течение 5 часов. Бюкс с пробой достают и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе, после чего взвешивают на весах с точностью до 0,001 г. После этого бюкс снова помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры (105±5) ^{0}С на 30 мин, затем охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Процедуру сушки повторяют до тех пор, пока разность двух последовательных взвешиваний одного и того же бюкса не станет менее 0,005 г.

Влажность анализируемой пробы W, в долях единицы, вычисляют по формуле:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \quad (1)$$

где m_1 - масса влажной пробы (разность масс бюкса с влажной пробой и пустого бюкса), г;

m_2 - масса высушенной пробы (разность масс бюкса с высушенной пробой и пустого бюкса), г.

Для определения влажности анализируемых проб, превышающей 1,5 %, допускается применять средства измерения влажности утвержденных типов, с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерения влажности не более ±0,05 % , например, влагомеры термогравиметрические инфракрасные Sartorius MA-150 (регистрационный номер описания типа № 35148-07).

11.2 Подготовка водной вытяжки

Для подготовки водной вытяжки на аналитических весах берут навеску анализируемой пробы с точностью до 0,01 г и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3.

При содержании нитрат-ионов в диапазоне от 10 до 10000 мг/кг навеска анализируемой пробы составляет 10,0 г; при содержании нитрат-ионов в диапазоне от 10000 до 100000 мг/кг навеска анализируемой пробы составляет 5,0 г.

К пробе приливают 100 см^3 1%-ого раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают ее на перемешивающем устройстве в течение 30 минут. Полученную водную суспензию отфильтровывают через фильтр «белая лента» в чистую колбу вместимостью 250 см^3. Для лучшего удаления взвеси допускается проводить центрифугирование проб.

11.3 Ход определения

Часть водной вытяжки (объемом не менее 50 см^3) переносят в стеклянный стаканчик вместимостью 100 см^3, помещают его на магнитную мешалку, опускают в раствор нитратселективный и вспомогательный электроды (таким образом, чтобы электроды были погружены в раствор) и измеряют потенциал. После измерения потенциала анализируемой пробы электроды тщательно промывают дистиллированной водой для исключения перекрестного загрязнения проб.

12. Вычисление результатов единичных измерений

Результат каждого единичного измерения массовой доли нитрат-ионов в мг/кг в пересчете на абсолютно сухую пробу вычисляют по формуле:

$$X_{iNO_3} = \frac{M_{r_{NO_3}} \cdot C_i \cdot V \cdot 1000}{m \cdot (1 - W)} \qquad (2)$$

где, $M_{r_{NO_3}}$ - молярная масса нитрат-иона, г/моль (62,005 г/моль);

C_i – молярная концентрация нитрат-иона в водной вытяжке, установленная с использованием градуировочной характеристики, моль/дм^3;

V - объем раствора водной вытяжки, взятый на анализ, см^3;

m - масса навески пробы, взятой на анализ, г;

W - влажность пробы в долях единицы;

1000 - коэффициент пересчета результатов анализа в мг/кг.

Примечание - при необходимости можно осуществлять пересчет массовой доли нитрат-ионов в анализируемой пробе на массовую долю азота нитратов. Массовая доля азота нитратов в анализирумой пробе рассчитывается по формуле:

$$C_N = C_{NO_3} \cdot 0{,}226 \qquad (3)$$

13. Проверка приемлемости результатов единичных измерений, результатов измерений

13.1 За результат измерения массовой доли нитрат-ионов ($\overline{X}$, мг/кг) в пробе объекта анализа (абсолютно сухая проба) принимают среднее арифметическое значение двух единичных измерений, полученных в условиях повторяемости:

$$\overline{X} = \frac{(X_1 + X_2)}{2} \qquad (4)$$

если выполняется условие их приемлемости:

$$|X_1 - X_2| \le \frac{r}{100}(\frac{X_1 + X_2}{2}), \quad (5)$$

где X_1 и X_2 – результаты единичных измерений, полученых в условиях повторяемости, мг/кг;

r – относительное значение предела повторяемости, приведенное в Таблице 3, %.

Таблица 3. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95.

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичных измерений, полученными в условиях повторяемости), **r**, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), **R**, %
от 10 до 100000 вкл.	14	22

13.2 Если условие приемлемости (5) не выполняется, то получают еще 2 результата единичных измерения в условиях повторяемости. При этом за результат измерения массовой доли нитрат-ионов ($\overline{X}$, мг/кг) в пробе объекта анализа (абсолютно сухая проба) принимают среднее арифметическое четырех результатов единичных измерений

$$\overline{X} = \frac{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)}{4} \quad (6)$$

если выполняется условие их приемлемости:

$$X_{max} - X_{min} \le \frac{CR_{0.95(4)}}{100}(\frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4}), \quad (7)$$

где X_{max} и X_{min} - максимальный и минимальный результаты единичных измерений из полученных четырех, мг/кг;

$CR_{0.95(4)}$ – относительное значение критического диапазона для уровня вероятности 0,95 и n=4 результатов единичных измерений, %. $CR_{0.95(4)} = 3{,}63 \cdot \sigma_r = 18$ %.

Если это условие приемлемости (7) не выполняется, то выясняют причины получения неприемлемых результатов, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с настоящей методикой.

14. Оформление результатов измерения

14.1 Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

14.2 Результаты измерений массовой доли нитрат-ионов в (мг/кг) в пробах почв (отходов) представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа; подтверждение соответствия проводится по процедуре, регламентированной в Р 50.2.060 – 2008 «ГСИ. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории»):

$$\overline{X} \pm \Delta, \qquad (8)$$

где:

$\overline{X}$ - результат измерения массовой доли нитрат-ионов, полученный в соответствии с процедурами раздела 13, мг/кг ;

Δ - характеристика погрешности измерений, мг/кг.

Значение Δ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}\ , \qquad 9)$$

где:

δ - значение показателя точности измерений (границы относительной погрешности методики при вероятности P=0,95), %, (таблица 1).

14.3 Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_{лаб}, \text{ мг/кг}, \qquad (10)$$

при условии $\Delta_{лаб} < \Delta$, где $\Delta_{лаб}$ - значение показателя точности измерений массовой доли нитрат-ионов в пробе почвы (отхода) (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.2) для результата измерения $\overline{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

15. Контроль качества результатов измерения при релизации методики в лаборатории

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

15.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески.

Образцами для контроля являются рабочие пробы. Для проведения контроля получают два результата измерений в точном соответствии с настоящей методикой:

X - результат анализа рабочей пробы, мг/кг;

X' - результат анализа рабочей пробы, полученной путем варьирования навески, мг/кг.

Рассчитывают результат контрольной процедуры по формуле:

$$К_к = X - X' \text{ , мг/кг} \qquad (11)$$

Рассчитывают норматив контроля по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2} \text{ , мг/кг} \qquad (12)$$

где $\Delta_{лX}$, $\Delta_{лX'}$ - абсолютные значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли нитрат-ионов в рабочей пробе и в рабочей пробе полученной путем варьирования навески, мг/кг.

Значения $\Delta_{лX}$, $\Delta_{лX'}$ рассчитывают по формулам:

$$\Delta_{лX} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X \qquad \text{и} \qquad \Delta_{лX'} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X', \qquad (13), (14)$$

где $\delta_л$ - относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, %.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\delta_л = 0{,}84\delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K \qquad (15)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к получению неудовлетворительных результатов, и принимают меры по их устранению.

15.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок.

Образцами для контроля являются рабочие пробы почв (отходов). В качестве добавки рекомендуется использовать стандартные образцы утвержденных типов состава раствора нитрат-ионов, а также градуировочные растворы, по которым производилась градуировка нитратселективного электрода. Навеску анализируемой пробы помещают в колбу, туда же делают добавку раствора, содержащего нитрат-ионы, и приливают 1%-ый раствор алюмокалиевых квасцов таким образом, чтобы общий объем экстрагирующего раствора составлял 100 см^3 (например: если объем добавки составляет 5 см^3, то объем алюмокалиевых квасцов, добавляемый для экстракции, должен составлять 95 см^3).

Получают два результата измерений массовой доли нитрат-ионов в точном соответствии с методикой:

X - результат анализа рабочей пробы, мг/кг;

X' - результат анализа рабочей пробы с добавкой, мг/кг;

$C_д$ – величина добавки, мг/кг.

Рассчитывают результат контрольной процедуры по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д \text{ , мг/кг} \qquad (16)$$

Рассчитывают норматив контроля по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{лX}^2 + \Delta_{лX'}^2} \text{ , мг/кг,} \qquad (17)$$

где $\Delta_{лX}$, $\Delta_{лX'}$ - абсолютные значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли нитрат-ионов в пробе и пробе с добавкой, мг/кг.

Значения $\Delta_{лX}$, $\Delta_{лX'}$ рассчитывают по формулам:

$$\Delta_{лX} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X \quad \text{и} \quad \Delta_{лX'} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X', \qquad (18), (19)$$

где $\delta_л$ - относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, %.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\delta_л = 0{,}84\delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K \qquad (20)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к получению неудовлетворительных результатов и принимают меры по их устранению.

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

16. Оценка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

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. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и МИ 2881-2004.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 224.0335/01.00258/2011

Методика измерений массовой доли нитрат-ионов в пробах почв, отходов от
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
потенциометрическим методом ,

предназначенная для использования в экоаналитических лабораториях ,
область использования

разработанная ФБУ "ЦЛАТИ по УФО" (620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.23)
наименование и адрес организации (предприятия), разрабатывавшей методику (метод)

и содержащаяся в документе организации "Методика измерений массовой доли нитрат-
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод), год утверждения, число страниц
ионов в пробах почв, отходов от водоподготовки, обработки сточных вод и использования
воды потенциометрическим методом", на 16 листах, 2011 г.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

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

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л.

Зам. директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав. лабораторией В.И.Панева

Дата выдачи 29.09.2011

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений: 29.09.2016

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноарм.
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: [illegible]

ЕТРОН

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 224.0335/01.00258/2011
Регистрационный номер

об аттестации методики измерений массовой доли нитрат-ионов в пробах почв, отходов от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды потенциометрическим методом
наименование методики (метода) измерений

на 2 листах

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости.

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости[1] (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{вос}$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности методики при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 10 до 100000 вкл.	5	8	20	25

Эксперт (№ RUM 02.33.00413) Степанов А.С.

Дата выдачи: 29.09.2011 г.

[1] Показатель воспроизводимости установлен на основе межлабораторного эксперимента, проведенного в 2011 году между шестью лабораториями ФБУ «ЦЛАТИ по УФО», расположенными в городах: Екатеринбург, Нижний Тагил, Каменск-Уральский, Ирбит.

[2] соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k=2.

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95.

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичных измерений, полученными в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), R, %
от 10 до 100000 вкл.	14	22

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Эксперт (№ RUM 02.33.00413) Степанов А.С.

Дата выдачи: 29.09.2011 г.

gost.e-ecolog.ru