АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЗАО «РОСА»
Отдел физико-химических методов анализа
Сектор общего химического анализа

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ЗАО «РОСА»

_____ **А.В. Чамаев**

_____ сентября _____ **2017 г.**

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРИТ-ИОНОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

НДП 10.1:2:3.91-06

Москва
Издание 2017 г.

gost.e-ecolog.ru

Сведения об организации-разработчике:

© ЗАО «РОСА», 2006
Адрес: 119297, Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22
Факс: (495) 439-52-13
Электронный адрес: quality@rossalab.ru
Адрес сайта: www.rossalab.ru.

1 Взамен документа НДП 10.1:2:3.91-06 (издание 2011 г.). Применение нового издания методики не требует дополнительного оснащения оборудованием и повышения квалификации специалистов.

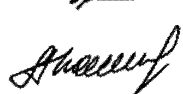
2 Настоящее издание методики действует с 01.06.2018 г. с правом досрочного введения до выхода нового издания.

3 Разработчик оставляет за собой право вносить в методику изменения, которые не касаются принципа метода и диапазона измеряемых значений, а также процедур, которые могут оказывать влияние на значения приписанных показателей точности.

РАЗРАБОТЧИКИ:

Начальник сектора общего химического анализа		Н.М. Бузырева
Инженер 2 категории		О.П. Калашникова

СОГЛАСОВАНО:

Начальник отдела физико-химических методов анализа		Н.К. Куцева
Начальник отдела контроля качества		А.В. Карташова

Полное или частичное копирование, тиражирование и размещение в сети «Интернет» методики без письменного разрешения ЗАО «РОСА» запрещается.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нитрит-ионов (далее нитриты) в пробах различных типов вод фотометрическим методом с применением реактива Грисса.

Методика рекомендуется для анализа следующих объектов: воды питьевые (в том числе расфасованные в емкости), воды природные (поверхностные и подземные, в том числе источники водоснабжения), воды сточные (производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные).

Примечание – Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, талых вод, технических вод, водных вытяжек (из материалов, используемых в системах водоснабжения, из укупорочных материалов и прочей продукции), льда и атмосферных осадков (дождь, снег, град).

Диапазон измерений массовых концентраций нитритов в питьевых и природных водах составляет от 0,002 до 5,0 мг/дм^3, в сточных водах – от 0,03 до 400 мг/дм^3.

При содержании нитритов в воде более 0,8 мг/дм^3 анализ выполняют с предварительным разбавлением пробы.

Мешающее влияние взвешенных веществ, мутности и окраски пробы воды устраняется в ходе выполнения анализа.

Примечание – Определению мешают так же сурьма, висмут, железо (III), свинец, ртуть, метаванадат, карбамид, некоторые амины, сильные окислители и восстановители. Устранение мешающего влияния перечисленных веществ возможно путем разбавления пробы. В этом случае корректируют нижний предел определения.

Блок-схема проведения анализа приведена в Приложении А.

Продолжительность анализа 1 пробы – 40 минут, серии из 10 проб – 1 час.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

ГОСТ 3758-75 Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

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

МУ 2.1.4.2898-11 Методические указания. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки.

ТУ 6-09-1678-86 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

ТУ 6-09-3569-86 Реактив Грисса чистый для анализа. Технические условия.

ТУ 6-09-1181-89 Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14. Технические условия.

ТУ 6-09-4263-76 Хлороформ для хроматографии квалификации химически чистый.

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), ± δ, %
Питьевые и природные воды			
от 0,002 до 0,005 включ.	15	20	40
св. 0,005 до 0,1 включ.	12	17,5	35
св. 0,1 до 1 включ.	10	14	28
св. 1 до 5 включ.	7	9,5	19
Сточные воды			
от. 0,03 до 0,1 включ.	12	17,5	35
св. 0,1 до 1 включ.	10	14	28
св. 1 до 16 включ.	7	9,5	19
св. 16 до 400 включ.	5	7	14

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений основан на способности нитритов вступать в реакцию с сульфаниловой кислотой* с образованием соответствующего диазосоединения, при дальнейшем взаимодействии которого с α-нафтиламином* образуется красный азокраситель.

** вещество входит в состав реактива Гриесса.*

Оптическую плотность полученных окрашенных растворов измеряют на спектрофотометре (фотоколориметре) при длине волны 520 нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм в зависимости от содержания нитритов.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, стандартные образцы.

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 300 г по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 Дозаторы лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) и ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объемом дозирования от 1 до 5 $см^3$, с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 28311.

5.1.3 Спектрофотометр или фотоколориметр, обеспечивающий проведение измерения при длине волны 520 нм, снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

5.1.4 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

5.1.5 Мешалка магнитная любого типа.

5.1.6 Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре (2 – 10) °С.

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

5.2.2 Воронки фильтрующие (воронки Шотта) ВФ-1-60-ПОР 40 ХС по ГОСТ 25336.

5.2.3 Колбы мерные вместимостью 50; 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.2.4 Пипетки градуированные вместимостью 1; 5; 10 и 20 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класса точности.

5.2.5 Пипетки с одной отметкой вместимостью 1; 2; 5; 10 и 20 $см^3$ по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

5.2.6 Стаканы термостойкие вместимостью 100; 150; 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.2.7 Флаконы из темного стекла вместимостью 250; 1000 $см^3$ для хранения растворов.

5.2.8 Флаконы из стекла или полимерного материала вместимостью не менее 100 $см^3$ для отбора проб.

5.2.9 Флаконы из полимерного материала вместимостью 100 $см^3$ для хранения растворов.

5.2.10 Цилиндры мерные с пробкой вместимостью 50 по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.2.11 Цилиндры мерные вместимостью 100; 250 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Алюминий сернокислый, 18-водный (сульфат алюминия), ч.д.а. по ГОСТ 3758.

5.3.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты) (далее – вода дистиллированная).

5.3.3 Кислота уксусная ледяная, х.ч. по ГОСТ 61.

5.3.4 Натрия гидроокись, ч.д.а. по ГОСТ 4328.

5.3.5 Реактив Грисса, ч.д.а., например по ТУ 6-09-3569.

5.3.6 Хлороформ, х.ч., например по ТУ 6-09-4263 или фармакопейный.

5.3.7 Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм (например, производства фирмы Владипор или Миллипор).

5.3.8 Фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 15 см, например по ТУ 6-09-1678.

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

Стандартный образец (СО) состава водного раствора нитрит-ионов с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 2% при доверительной вероятности P = 0,95.

Примечания –

1 Средства измерений должны быть поверены или калиброваны в установленные сроки.

2 Допускается использование утвержденных типов средств измерений любых производителей, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

3 Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, владеющие техникой фотометрического анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28) °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

9.1 Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237. Пробы поверхностных вод, льда и атмосферных осадков (дождь, снег, град) отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Лед, снег и град переводят в талую воду при комнатной температуре.

Отбор проб воды осуществляют во флаконы из стекла или полимерного материала. Объём отбираемой пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

9.2 Срок хранения пробы до начала анализа 6 часов без принудительного охлаждения и консервации.

9.3 Если в указанный срок анализ не начат, то проба может дополнительно храниться в одном из следующих режимов:

– без консервации при температуре (2 – 10) °С в течение 48 часов;

– при консервации пробы добавлением (2 – 4) $см^3$ хлороформа на 1000 $см^3$ воды без принудительного охлаждения в течение 24 часов;

– при консервации пробы добавлением (2 – 4) $см^3$ хлороформа на 1000 $см^3$ воды и хранении при температуре (2 – 10) °С в течение 72 часов.

9.4 При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место, дата, время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования

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

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Раствор уксусной кислоты массовой доли 12 %

Внимание: приготовление раствора проводят в вытяжном шкафу!

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ наливают приблизительно 700 $см^3$ дистиллированной воды и осторожно при перемешивании прибавляют 125 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Объём раствора доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора – 6 месяцев при комнатной температуре.

10.2.2 Раствор реактива Грисса массовой доли 10 % в растворе уксусной кислоты

В термостойкий стакан вместимостью 500 $см^3$ помещают (25,0 ± 0,1) г сухого реактива Грисса и растворяют в 225 $см^3$ раствора уксусной кислоты массовой доли 12 %. Стакан помещают на магнитную мешалку и перемешивают содержимое до полного растворения. По окончании

растворения реактив Грисса фильтруют через фильтр Шотта во флакон из темного стекла. Срок хранения раствора – 2 месяца при комнатной температуре.

Примечание – Допускается слабое окрашивание раствора.

10.2.3 Раствор сульфата алюминия массовой доли 10 %

В стакан вместимостью 100 $см^3$ помещают (10,0 ± 0,1) г сульфата алюминия и растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора – 6 месяцев при комнатной температуре.

10.2.4 Раствор гидроксида натрия массовой доли 5 %

В стакан вместимостью 100 $см^3$ помещают (5,0 ± 0,1) г гидроксида натрия и растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в полимерном флаконе не более 6 месяцев при комнатной температуре.

10.2.5 Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией нитрит-ионов 100 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ из ампулы пипеткой вносят 5,0 $см^3$ раствора СО нитрит-ионов с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца при температуре (2 – 10) °С.

10.2.6 Рабочий градуировочный раствор (I) с массовой концентрацией нитрит-ионов 10 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ пипеткой вносят 5,0 $см^3$ основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 100 мг/$дм^3$. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца при температуре (2 – 10) °С.

10.2.7 Рабочий градуировочный раствор (II) с массовой концентрацией нитрит-ионов 0,5 мг/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипеткой вносят 5,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора (I), доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор используется свежеприготовленным.

Примечание – Допускается готовить растворы меньшего или большего объема. Для этого все реактивы следует брать в пропорционально меньших или больших количествах и объемах, используя при этом соответствующую мерную посуду.

10.3 Установление градуировочной характеристики

МЕТОД А - В мерные колбы или цилиндры с пробкой вместимостью 50 $см^3$ пипеткой вносят 0,2 – 0,4 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 10,0 – 20,0 $см^3$ рабочего раствора (II). Объём раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация нитритов в полученных растворах равна соответственно 0,002 – 0,004 – 0,01 – 0,02 – 0,04 – 0,10 – 0,20 мг/$дм^3$.

МЕТОД Б - В мерные колбы или цилиндры с пробкой вместимостью 50 $см^3$ пипеткой вносят 0,1 – 0,25 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 $см^3$ рабочего раствора (I). Объём раствора доводят дистиллированной водой до метки и

перемешивают. Массовая концентрация нитритов в полученных растворах равна соответственно 0,02 – 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 мг/дм^3.

Растворы для установления градуировочной характеристики используют свежеприготовленными.

Далее в каждую колбу (цилиндр) (для методов А и Б) прибавляют по 2,0 см^3 раствора реактива Грисса, содержимое перемешивают. Через (30 – 40) минут после добавления реактива измеряют оптическую плотность градуировочных растворов относительно холостой пробы при длине волны 520 нм:

- по методу А в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм;
- по методу Б в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду с добавлением раствора реактива Грисса.

По результатам измерений строят градуировочный график зависимости значения оптической плотности (ед. абс.) от массовой концентрации нитрит-ионов (мг/дм^3) и, если позволяют возможности спектрофотометра, сохраняют данные о градуировочной характеристике в памяти прибора.

Градуировочную характеристику устанавливают заново при смене партии реактива Грисса и уксусной кислоты ледяной, после ремонта спектрофотометра (фотоколориметра), но не реже одного раза в три месяца.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору в соответствии с периодичностью, установленной в лаборатории. Градуировочную характеристику считают стабильной, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от заданного значения в диапазоне измерений от 0,002 до 0,02 мг/дм^3 не более чем на 15 % и в диапазоне измерений от 0,02 до 0,8 мг/дм^3 – не более чем на 10 %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, необходимо выполнить повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика вновь нестабильна, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют контроль с использованием не менее двух других свежеприготовленных градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности устанавливают новую градуировочную характеристику.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка пробы к анализу

Визуально оценивая загрязненность анализируемой воды, исполнитель самостоятельно выбирает способ подготовки пробы к анализу:

- если проба прозрачная, не содержит взвешенных веществ и не окрашена, то её анализируют без предварительного фильтрования;

- если проба содержит незначительное количество взвешенных веществ, её фильтруют через фильтр «синяя лента» или мембранный фильтр с порами диаметром 0,45 мкм;

- если проба содержит значительное количество взвешенных веществ или после фильтрования проба остается мутной с опалесценцией, то воду необходимо осветлить. Для этого в стакан отбирают (100 – 150) $см^3$ анализируемой пробы, добавляют 2,0 $см^3$ раствора сульфата алюминия и 1,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия, перемешивают и оставляют отстаиваться до полного осветления раствора (около одного часа). Осветленный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Первую порцию фильтрата (10 – 20) $см^3$ отбрасывают.

Водные вытяжки готовят в соответствии с нормативными документами, регламентирующими подготовку продукции к испытаниям. Например, для материалов, используемых в системах водоснабжения, водные вытяжки готовят по МУ 2.1.4.2898.

11.2 Выполнение измерений

В мерную колбу или цилиндр вместимостью 50 $см^3$ наливают 50 $см^3$ пробы, подготовленной по п.11.1, прибавляют 2,0 $см^3$ раствора реактива Грисса, перемешивают. Через (30 – 40) минут проводят измерение оптической плотности относительно холостой пробы при длине волны 520 нм. В зависимости от интенсивности окраски пробы измерения проводят по одному из двух методов в кювете с соответствующей толщиной поглощающего слоя.

В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду с добавлением раствора реактива Грисса.

Если измеренная массовая концентрация нитритов превышает 0,8 $мг/дм^3$, то пробу разбавляют дистиллированной водой и проводят повторное определение. Коэффициент разбавления учитывают при вычислении результатов измерений.

12 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При наличии компьютерной программы для сбора и обработки данных порядок вычисления результатов измерений определяется инструкцией по эксплуатации прибора.

При отсутствии компьютерной программы массовую концентрацию нитритов (X, $мг/дм^3$) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{пр} \cdot V_к}{V_{пробы}} \qquad (1)$$

где

$C_{гр}$ – массовая концентрация нитритов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

$V_{пробы}$ – объём пробы воды, взятый для анализа, см^3;

$V_к$ – объём мерной колбы или цилиндра (в данном случае 50), см^3.

При необходимости представления результата анализа в виде массовой концентрации азота нитритов (X_N, мг/дм^3), его рассчитывают по формуле

$$X_N = X \cdot 0{,}3045, \qquad (2)$$

где X – массовая концентрация нитритов в пробе, рассчитанная по формуле (1), мг/дм^3.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколах исследований, как правило, представляют в виде

$$X \pm \Delta;\ \text{мг/дм}^3\ (P=0{,}95),$$

где Δ – характеристика абсолютной погрешности результатов измерений, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \qquad (3)$$

где δ – значение показателя точности, % (таблица 1).

Результаты измерений округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 0,002 до 0,01 мг/дм^3 вкл.	– 0,0001 мг/дм^3;
от 0,01 до 0,1 мг/дм^3 вкл.	– 0,001 мг/дм^3;
от 0,1 до 1 мг/дм^3 вкл.	– 0,01 мг/дм^3;
от 1 до 10 мг/дм^3 вкл.	– 0,1 мг/дм^3;
от 10 до 400 мг/дм^3	– 1 мг/дм^3.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результаты измерений считают приемлемым при выполнении условия

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r \qquad (4)$$

Значения предела повторяемости (r) приведены в таблице 2.

При выполнении условия (4) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При превышении предела повторяемости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях

($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результаты измерений считают приемлемым при выполнении условия

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R \qquad (5)$$

Значения предела воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

При выполнении условия (5) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При превышении предела воспроизводимости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 2 – Относительные пределы повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Питьевые и природные воды		
от 0,002 до 0,005 включ.	42	56
св. 0,005 до 0,1 включ.	34	49
св. 0,1 до 1 включ.	28	39
св. 1 до 5 включ.	20	27
Сточные воды		
от 0,03 до 0,1 включ.	34	49
св. 0,1 до 1 включ.	28	39
св. 1 до 16 включ.	20	27
св. 16 до 400 включ.	14	20

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения измерений по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6).

Образец для контроля готовят с использованием СО и дистиллированной воды или рабочей пробы воды, не содержащей определяемый компонент.

Периодичность контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений; результата, превышающего ПДК и т.п.).

Контроль проводят любым из способов, указанных ниже.

15.2.1 Контроль точности результатов измерений с применением образцов для контроля

Образцами для контроля (ОК) являются растворы, приготовленные с использованием СО. Для приготовления ОК используют дистиллированную воду или рабочую пробу воды, не содержащую определяемый компонент.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_к = |X - C|, \quad (6)$$

где

X – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритов в образце для контроля, мг/дм^3;

С – аттестованное значение массовой концентрации нитритов в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля К (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \quad (7)$$

где $\Delta_л$ – характеристика абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитритов в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_л$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta, \quad (8)$$

где Δ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3) для аттестованного значения массовой концентрации нитритов в образце для контроля, мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \le K. \quad (9)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

15.2.2 Контроль точности результатов измерений с применением метода добавок

Метод добавок рекомендуется использовать при анализе проб сложного состава со значительным мешающим влиянием матрицы пробы.

Образцами для контроля являются реальные пробы воды. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента $C_д$ и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды и одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $K_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_к = |X_2 - X_1 - C_д|, \quad (10)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритов в рабочей пробе, мг/дм^3;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритов в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3;

$C_д$ – массовая концентрация добавки нитритов, мг/дм^3;

Норматив контроля К (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{ДХ_1})^2 + (\Delta_{ДХ_2})^2}, \quad (11)$$

где

$\Delta_{ДХ1}$ – значение характеристики абсолютной погрешности измерения массовой концентрации нитритов в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{ДХ2}$ – значение характеристики абсолютной погрешности измерения массовой концентрации нитритов в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{ДХ1}$ и $\Delta_{ДХ2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{дхп} = 0{,}84 \cdot \Delta_{хп}, \quad (12)$$

где $\Delta_{хп}$ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3), соответствующая массовой концентрации нитритов в рабочей пробе (в рабочей пробе с добавкой), мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \le K. \quad (13)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

15.2.3 Контроль точности результатов измерений с применением метода разбавления

В качестве образца для контроля используются реальная проба воды, проанализированная ранее, и проба, разбавленная в η раз.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = |\eta X_2 - X_1|, \quad (14)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритов в рабочей пробе, мг/дм^3;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритов в разбавленной рабочей пробе, мг/дм^3;

η – коэффициент разбавления рабочей пробы.

Норматив контроля K (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 (\Delta_{лх2})^2 + (\Delta_{лх1})^2}, \quad (15)$$

где

$\Delta_{лх1}$ – значение характеристики абсолютной погрешности измерения массовой концентрации нитритов в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{лх2}$ – значение характеристики абсолютной погрешности измерения массовой концентрации нитритов в разбавленной рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{лх1}$ и $\Delta_{лх2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{лхп} = 0{,}84 \cdot \Delta_{хп}, \quad (16)$$

где $\Delta_{хп}$ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3), соответствующая массовой концентрации нитритов в рабочей пробе (разбавленной рабочей пробе), мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \le K. \quad (17)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-024-RA.RU.310657-2017

Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с реактивом Грисса,

разработанная ЗАО «РОСА» (119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, строение 35),

предназначенная для контроля состава питьевых, природных и сточных вод,

и регламентированная в документе НДП 10.1:2:3.91-06 (издание 2017 г.) «Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с реактивом Грисса», утвержденном в 2017 г., на 15 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений»

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 30 июня 2017 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-024-RA.RU.310657-2017
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевых, природных и сточных вод
фотометрическим методом с реактивом Грисса
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta$, %
От 0,002 до 0,005 включ.	15	20	40
Св. 0,005 до 0,1 включ.	12	17,5	35
Св. 0,1 до 1 включ.	10	14	28
Св. 1 до 16 включ.	7	9,5	19
Св. 16 до 400 включ.	5	7	14

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН _____ Л.А. Игнатенкова

СертиМет

gost.e-ecolog.ru