ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



К.А. Сапрыкин

2008 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ НИТРИТНОГО АЗОТА В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ИЛАХ, ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.51-08

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2008 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Разработчик:
Филиал ФГУ «ЦЛАТИ по Дальневосточному федеральному округу»
«ЦЛАТИ по Приморскому краю»
Адрес: 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д.13-а
Телефон/факс: (4232) 22 95 78

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб почв, грунтов, донных отложений, илов и отходов производства и потребления для определения в них нитритного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса.

Диапазон определяемых содержаний от 0,037 до 0,56 мг/кг.

Если массовая доля нитритного азота в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление вытяжки таким образом, чтобы массовая доля нитритного азота соответствовала регламентированному диапазону.

Определению нитритного азота мешают железо (III), ртуть (II), сурьма (III), висмут, свинец. Влияние этих металлов устраняется в ходе анализа переводом в осадок в виде гидроксидов при доведении pH водной вытяжки до 7 с последующим фильтрованием через фильтр «синяя лента». Устранению мешающего влияния указанных металлов способствует также соответствующее разбавление вытяжки.

Определению нитритного азота может мешать медь (II), занижая результаты вследствие каталитического ускорения разложения диазотированной сульфаниловой кислоты. В этих случаях мешающее влияние устраняется разбавлением водной вытяжки.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Определение основано на способности нитрит-ионов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием красно-фиолетового красителя диазосоединения с α-нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитрит-ионов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды.

Оптическую плотность раствора измеряют при λ=520-540 нм, в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

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

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспризводимости), σ_R, %
От 0,037 до 0,56 вкл.	40	15	20

*Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательные оборудование

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность при λ=520-540 нм.
- Кюветы с длиной поглощающего слоя 20 мм.
- Весы лабораторные аналитические общего назначения по ГОСТ 24104-2001.
- Весы технические лабораторные с пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.
- Стандартный образец состава раствора нитрит-ионов с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при P=0,95.
- pH-метр любого типа.
- Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
- Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

- Капроновые сита с диаметром отверстий 0,25 мм.
- Фарфоровые ступки с пестиками по ГОСТ 9147-80.

3.2 Посуда

- Колбы мерные, наливные 2-100-2; 2-250-2; 2-500-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1; 2; 5; 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.
- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29169-91.
- Бюретка 6-2-5 по ГОСТ 29251-91.
- Мензурки или цилиндры 1(3)-25; 1(3)-100; 1(3)-500; 1(3)-1000 по ГОСТ 1770-74.
- Колбы конические типа Кн-2-100 ХС; Кн-2-250 ХС; Кн-2-500 ТС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы химические Н-1-250 ТХС; В-1-500 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Воронки лабораторные В-75-110 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8; СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

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

3.3 Реактивы и материалы

- α-нафтиламин (1 – нафтиламин) гидрохлорид по ТУ 6-09-07-661-76.
- α-нафтиламин (1 – нафтиламин).
- Аммоний щавелевокислый 1 – водный по ГОСТ 5712-78.
- Бром по ГОСТ 4109-72.
- Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75.
- Калия гидроокись по ГОСТ 4363-80.
- Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75.
- Марганец сернокислый, 5 – водный по ГОСТ 4523-77.
- Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197-74.
- Натрий уксуснокислый, 3 – водный по ГОСТ 199-78.
- Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.

- Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-86.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.
- Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.
- Сульфаниловая кислота по ГОСТ 5821-78.
- Вода бидистиллированная по ТУ-6-09-2502-77-02.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.
- Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Температура окружающего воздуха (20±5)°С.

Относительная влажность не более 80% при t=25°С.

Атмосферное давление (84-106) кПа.

Частота переменного тока (50±1) Гц.

Напряжение в сети (220±22) В.

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями 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»; ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-2003 «Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоёмов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений», ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения», 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» или другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

При отборе проб составляется акт отбора проб по утвержденной форме, в которой указывается:

- цель анализа;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата;
- сопроводительный талон.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление дистиллированной воды, не содержащей нитритов

а) 1 дм^3 дистиллированной воды подкисляют 5 см^3 раствора серной кислоты (1:3), добавляют 50 см^3 бромной воды и кипятят (желательно с обратным холодильником) в течение 1 часа до полного удаления брома.

б) К 1 дм^3 дистиллированной воды добавляют 1 см^3 концентрированной серной кислоты и 0,2 см^3 48% раствора сульфата марганца. Добавляют 1 – 3 см^3 перманганата калия до появления розовой постоянной окраски. Через 15 минут раствор обесцвечивают, прибавляя по капле 0,09 % раствор моногидрата оксалата аммония.

в) К 1 дм^3 дистиллированной воды добавляют 1 см^3 один кристалл перманганата калия и один кристалл едкой щелочи (NaOH или KOH) и проводят повторную дистилляцию.

8.2.2 Приготовление бромной воды (насыщенного водного раствора брома)

Бром по каплям при непрерывном помешивании прибавляют к воде до появления нерастворившейся капле на дне склянки (работу проводят в вытяжном шкафу). Реактив хранят в склянке темного стекла в вытяжном шкафу.

Срок хранения не ограничен. Перед употреблением жидкость встряхивают и после отстаивания используют прозрачный слой.

8.2.3 Приготовление раствора серной кислоты (1:3)

Смешивают один объем серной кислоты, ρ=1,84 с тремя объемами дистиллированной воды, приливая кислоту к воде.

Срок хранения 6 месяцев.

8.2.4 Приготовление 48 % раствора сернокислого марганца

Навеску 48 г соли марганца сернокислого растворяют в 52 см^3 дистиллированной воды.

Хранится до внешних изменений.

8.2.5 Приготовление 0,04 % раствора калия марганцевокислого

Навеску 0,4 г калия марганцевокислого растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

Срок хранения 6 месяцев.

8.2.6 Приготовление 0,09 % раствора аммония щавелевокислого

Навеску 0,9 г моногидрата оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

Срок хранения 1 неделя.

8.2.7 Раствор сульфаниловой кислоты

Растворяют 6,0 г сульфаниловой кислоты в 750 см^3 горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 см^3 ледяной уксусной кислоты.

Срок хранения 3 месяца.

8.2.8 α - нафтиламин, раствор

Первый вариант

Смешивают 0,600 г гидрохлорида α - нафтиламина с 1 см^3 концентрированной соляной кислоты (или 0,480 г основания α - нафтиламина смешивают с 1,4 см^3 концентрированной соляной кислоты) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3.

Второй вариант

Растворяют 1,2 г α – нафтиламина в дистиллированной воде, прибавляют 50 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 200 см^3.

При образовании мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой.

Растворы хранится 2 – 3 месяца.

8.2.9 Приготовление 10% раствора реактива Грисса

10 г готового реактива Грисса, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 см^3 12% раствора уксусной кислоты.

Раствор хранят в темной склянке, в течение недели.

8.2.10 Приготовление 12% раствора уксусной кислоты

25 $см^3$ ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 $см^3$.

Срок хранения 6 месяцев.

8.2.11. Приготовление 1% раствора натрия гидроксида

1 г натрия гидроксида разбавляют дистиллированной водой до 100 $см^3$.

Срок хранения 6 месяцев в полиэтиленовой посуде.

8.2.12. Приготовление 1% раствора соляной кислоты

2,2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты довести до 100 $см^3$ дистиллированной водой

Срок хранения 6 месяцев.

8.3 Приготовление градуировочных растворов нитрит-ионов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора нитрит-ионов концентрации 0,1 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 $см^3$ раствора должно содержаться 0,1 мг нитрит-ионов.

Приготовление из соли:

0,1500 г азотистокислого натрия, высушенного при 105°С, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 1000 $см^3$ и доводят до метки. 1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг нитрит-иона.

Приготовленный раствор консервируют 1 $см^3$ хлороформа, хранят в банке из темного стекла в холодном месте. Раствор устойчив в течение месяца.

8.3.2 Приготовление градуировочного рабочего раствора I концентрации 0,01 мг/$см^3$

Раствор готовят в день проведения анализа соответствующим разбавлением основного градуировочного раствора дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг нитрит-иона.

8.3.3 Приготовление градуировочного рабочего раствора II концентрации 0,001 мг/см^3

Раствор готовят в день проведения анализа соответствующим разбавлением градуировочного рабочего раствора I дистиллированной водой. 1 см^3 раствора содержит 0,001 мг нитрит-иона.

8.4 Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией нитрит-ионов 0,02-0,3 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

№ р-ра	Массовая концентрация нитрит-ионов в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть градуировочного раствора с концентрацией 0,001 мг/см^3, помещаемая в колбу вместимостью 50 см^3, см^3
1	0,00	0,00
2	0,02	1,0
3	0,04	2,0
4	0,06	3,0
5	0,10	5,0
6	0,15	7,5
7	0,20	10,0
8	0,25	12,5
9	0,30	15,0

В каждую колбу добавляют дистиллированной воды, не содержащей нитрит-ионов, примерно до 40 см^3, прибавляют по 2 см^3 реактива Грисса и снова тщательно перемешивают.

При отсутствии готового реактива Грисса в каждую колбу прибавляют 1,0 см^3 сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 минут, затем приливают 1,0 см^3 α – нафтиламина и 1,0 см^3 аце-

тата натрия (раствор ацетата натрия добавляется лишь в том случае, если α – нафтиламин готовят с добавлением соляной кислоты).

Доводят раствор до метки и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны λ=520-540 нм, в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм.

Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят "холостой опыт" с дистиллированной водой, который используют в качестве раствора сравнения.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – содержание нитрит-иона, мг/дм^3. График проверяют в день анализа.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$| X - C | < 0{,}01 \cdot C \cdot 1{,}96 \sigma_{R_л} \qquad (1)$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\sigma_R$, с последующим уточ-

нением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПРОБЫ

9.1 Подготовка фарфоровых чашек

Пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при t = (105±5)°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

9.2 Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески той же массы (1-2 г воздушно- сухой пробы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм), помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки и высушивают при t = (105±5)°С в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{возд.сух.} - P_{сух}}{P_{возд.сух.}} * 100 , \qquad (2)$$

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

$P_{возд. сух.}$ – масса воздушно-сухой навески, г;

$P_{сух.}$ – масса абсолютно сухой навески, г.

При выполнении условия: $|g_{max} - g_{min}| \leq 12\%$ вычисляют $g_{ср}$:

$$g_{ср.} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \qquad (3)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср.}}, \quad \text{где} \qquad (4)$$

$g_{ср.}$- содержание гигроскопической влаги, %.

Точная масса навески абсолютно сухой пробы почвы (г) рассчитывается по формуле:

$$m_{абс\ сух.} = m_{возд.сух.} * K, \qquad (5)$$

где К – коэффициент пересчета (формула 4).

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Нитрит-ионы вследствие их растворимости в воде извлекают из пробы водной вытяжкой.

10—100 г воздушно-сухой пробы помещают в колбу или склянку, приливают 5-кратное количество дистиллированной воды, взбалтывают 3 минуты и отфильтровывают через сухой плотный фильтр (синяя лента). Одновременно берут навеску для определения влажности пробы.

Если вытяжка получается мутной, ее готовят заново с добавлением гипса для коагуляции суспензии (5 г гипса на 100 г пробы).

Анализируемую водную вытяжку почвы нейтрализуют до pH 7 по индикаторной бумаге, используя 1% раствор гидроксида натрия или 1% раствор соляной кислоты. При появлении осадка или мути, образованной гидроксидами металлов, раствор фильтруют через фильтр синяя лента. При расчете результатов определений следует учесть это разбавление

Берут 40 $см^3$ прозрачного и бесцветного фильтрата (или меньший объем), помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. В отобранном объеме должно содержаться не более 15 мкг нитрит-иона. В колбу приливают 2 $см^3$ реактива Грисса.

При отсутствии готового реактива Грисса в колбу добавляют 1,0 $см^3$ сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 минут, затем добавляют 1,0 $см^3$ α – нафтиламина и 1,0 $см^3$ ацетата натрия (раствор ацетата натрия добавляется лишь в том случае, если α – нафтиламин готовят с добавлением соляной кислоты).

Доводят раствор до метки и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны λ=520-540 нм, в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм относительно холостой пробы.

Содержание нитрит-ионов находят по градуировочному графику.

При анализе проб выполняют не менее двух параллельных определений.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание нитритного азота в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = K \cdot \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot a} \cdot n \cdot 0{,}304, \qquad (6)$$

где: X – содержание нитритного азота в пробе, мг/кг;

C - концентрация нитрит-ионов в растворе, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

V_1 – общий объем вытяжки, см^3;

V_2 – объем аликвотной части, взятый для анализа, см^3;

V_3 – вместимость мерной колбы, 50 см^3;

a – навеска пробы, г;

K – коэффициент влажности, рассчитывается по формуле (4);

n – коэффициент разведения;

0,304 – коэффициент пересчета нитрит-ионов на нитритный азот.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. При представлении результата измерения в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (7)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (8)$$

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

При невыполнении условия (8) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений, и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.2 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 3.

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

Таблица 3 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,037 до 056 включ.	42	55

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ 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 анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы.

Отбирают вдвое большее количество аналитической пробы, чем это необходимо для выполнения анализа. Первую половину (2 навески) анализируют в точном соответствии с прописью МВИ и получают результат исходной рабочей пробы (Х). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с прописью МВИ, в вытяжку анализируемой пробы делают добавку (С) и получают результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х′).

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - С_д | \qquad (9)$$

где X' – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.13.1, мг/кг;

X – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.13.1, мг/кг.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие концентрации нитрит-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_к \le К \qquad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы.

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X |, \qquad (12)$$

где X' – результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.13.1, мг/кг;

X – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.13.1, мг/кг.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой концентрации нитрит-ионов в исходной (рабочей) пробе и в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески, соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$К_к \le К \qquad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (15)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации нитрит-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.13.1;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \qquad (16)$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (17)$$

При невыполнении условия (17) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (17) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

1936

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.03.40/2008

Методика выполнения измерений массовой доли нитритного азота в почвах, грунтах, донных отложениях, илах, отходах производства и потребления фотометрическим методом с реактивом Грисса,

наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений

разработанная ЦЛАТИ по Приморскому краю» - филиал ФГУ «ЦЛАТИ по ДВФО» (г. Владивосток),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

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

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Т.И. Терентьев

Дата выдачи: 09.07.2008 г.

Срок действия:

МП

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.03.03.40/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовой доли нитритного азота в почвах, грунтах, донных отложениях, илах, отходах производства и потребления фотометрическим методом с реактивом Грисса

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ± δ,%
От 0.037 до 0.56 включ.	15	20	40

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0.037 до 0.56 включ.	42	55

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 выполнения измерений.

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

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

* ... относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2