ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



С.А. Хахалин

11 марта 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТ-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

ПНД Ф 14.1:2:4.4-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1995 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Разработчик:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.**

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нитрат-ионов и питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом.

Диапазон измерений от 0,1 до 100 мг/дм^3

Если массовая концентрация нитрат-ионов в анализируемой пробе превышает 10 мг/дм^3, то пробу необходимо разбавлять.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием взвешенных, окрашенных органических веществ, хлоридов в количествах, превышающих 200 мг/дм^3, нитритов при содержании свыше 2,0 мг/дм^3, железа при массовых концентрациях более 5,0 мг/дм^3, устраняются специальной подготовкой пробы (п.9.1).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
Питьевые, поверхностные природные воды		
От 0,1 до 3 включ.	9	18
Св. 3 до 100 включ.	6	12
Сточные воды		
От 0,1 до 1 включ.	17	34
Св. 1 до 3 включ.	15	30
Св. 3 до 100 включ.	11	22

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при λ=410 нм.
Кюветы с длиной поглощающего слоя 20 мм.
Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, ГОСТ Р 53228-2008.
Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора нитрат-ионов с массовой концентрацией 1 мг/дм^3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при P=0,95.
Колбы мерные наливные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74.
Пипетки 4(5)-2-1, 4(5)-2-2, 6(7)-2-5, 6(7)-2-10, ГОСТ 29227-91.
Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336-82.
Стаканы термостойкие В-1-1000, В-1-100, ТС, ГОСТ 25336-82.
Пробирки колориметрические П-2-10-0,1 ХС ГОСТ 1770-74.

3.2 Вспомогательное оборудование, материалы

Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С.
Баня водяная, ТУ 10-23-103.
Чашки выпарительные фарфоровые, ГОСТ 9147-80.
Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-95.
Бутыли из полимерного материала или стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см^3 для отбора и хранения проб.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

Калий азотнокислый, ГОСТ 4217-77.
Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220-75.
Квасцы алюмоаммонийные, ГОСТ 4238-77.
Квасцы алюмокалиевые, ГОСТ 4329-77.
Активированный уголь, БАУ-Э, ТУ 6-16-3075.
Аммиак водный, ГОСТ 3760-79.
Аммоний сернокислый, ГОСТ 3769-78.
Спирт этиловый, ГОСТ 18300-87.
Салициловая кислота, ГОСТ 624-70.
Натрий салициловокислый, ГОСТ 17628-72.
Серная кислота, ГОСТ 4204-77.
Натрия гидроокись, ГОСТ 4328-77.
Калий-натрий виннокислый 4-водный (Сегнетова соль) ГОСТ 5845-79.
Серебро сернокислое ТУ 6-09-3703-74.
Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72.

Примечания.

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат-ионов основан на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения.

Оптическую плотность раствора измеряют при λ=410 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

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

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

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха (20±5)°С;
- относительная влажность не более 80% при t=25°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа (630-800 мм рт.ст);
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±10) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка посуды для отбора проб, отбор проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, градуировка прибора, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, хромовой смесью, опять водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.2 Отбор и хранение проб

Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для измерений сточных вод».

Пробы воды (объем не менее 200 $см^3$) отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если определение нитрат-ионов производят в день отбора пробы, то консервирование не требуется.

Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением концентрированной серной кислоты (на 1 $дм^3$ воды - 1 $см^3$ H_2SO_4 конц.). Консервированная проба может храниться не более двух суток при температуре (3-4)°С.

Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

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

-цель анализа, предполагаемые загрязнители;
-место, время отбора;
-номер пробы;
-объем пробы;
-должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.3 Подготовка прибора к работе

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

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Раствор гидроксида натрия и сегнетовой соли

400 г гидроксида натрия и 60 г сегнетовой соли помещают в стакан вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

8.4.2 Раствор салициловой кислоты

Навеску (1,0 г) салициловой кислоты помещают в стакан вместимостью 100 см^3, растворяют в 50 см^3 этилового спирта, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки этиловым спиртом. Раствор готовят в день использования.

8.4.3 Раствор натрия салициловокислого с массовой долей 0,5 %

Навеску (0,5 г) натрия салициловокислого растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор готовят в день использования.

8.4.4 Суспензия гидроксида алюминия

125 г алюмоаммонийных или алюмокалиевых квасцов растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, раствор нагревают до 60°С и медленно при непрерывном перемешивании прибавляют 55 см^3 концентрированного раствора аммиака. Дают смеси отстояться около 1 часа, фильтруют и промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до полного удаления свободного аммиака.

8.5 Приготовление градуировочных растворов

8.5.1 Основной градуировочный раствор нитрат-ионов с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3

1) Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг нитрат-ионов.

2) Навеску (0,1631 г) калия азотнокислого, предварительно высушенного при 105°С, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг нитрат-ионов.

Срок хранения растворов 3 месяца.

8.5.2 Рабочий градуировочный раствор нитрат-ионов с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3

10,0 см^3 основного градуировочного раствора нитрат-ионов переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см^3 раствора должен содержать 0,01 мг нитрат-ионов. Раствор готовят в день проведения измерений.

8.6 Построение градуировочного графика

В ряд колориметрических пробирок вместимостью 10 см^3 пипеткой последовательно отбирают 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см^3 рабочего градуировочного раствора нитрат-ионов (п.8.5.2) и доводят дистиллированной водой до метки. Содержание нитрат-ионов в растворах соответственно равно 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг/дм^3.

Растворы переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см^3 раствора салициловой кислоты (или 2 см^3 раствора натрия салициловокислого) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см^3 концентрированной серной кислоты и оставляют на 10 мин. Затем содержимое чашки разбавляют 10-15 см^3 дистиллированной воды, приливают приблизительно 15 см^3 раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, смывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждают колбу в холодной воде до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу фотометрируют при λ= 410 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.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации нитрат-ионов в мг/дм^3.

8.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п.8.6).

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

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot C \cdot u_{I(TOE)}, \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации нитрат-ионов в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации нитрат-ионов;

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

Значения $u_{I(TOE)}$ приведены в Приложении А.

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

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Освобождение от мешающих влияний

Факторы пробы	Устранение
1. Взвешенные, окрашен. орган. в-ва. Железо(>5 мг/дм^3)	К 150 см^3 пробы добавляют 3 см^3 гидроксида алюминия, пробу перемешивают, дают отстояться и фильтруют через фильтр "белая лента", отбрасывая первую порцию фильтрата.
2. Хлориды, (>200 мг/дм^3)	В ходе измерений добавляют сернокислое серебро в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-ионов. Осадок хлорида серебра отфильтровывают через фильтр "белая лента".
3. Нитриты, (>2 мг/дм^3)	К 20 см^3 пробы добавляют 0,05 г сернокислого аммония и упаривают досуха на водяной бане, доводят до первоначального объема дистиллированной водой.

9.2 Ход анализа

Пробу воды объемом 150 см^3 обрабатывают, как указано в п.9.1. Для измерений используют фильтрат. Отбирают 10 см^3 фильтрата и далее поступают, как описано в пункте 8.6.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию нитрат-ионов, X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot K \qquad (2)$$

где C – содержание нитрат-ионов, найденное по графику, мг/дм^3;
K – коэффициент разбавления.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (4)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Питьевые, поверхностные природные воды	
От 0,1 до 3 включ.	14
Св. 3 до 100 включ.	8
Сточные воды	
От 0,1 до 1 включ.	25
Св. 1 до 3 включ.	22
Св.3 до 100 включ.	20

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm 0{,}01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0{,}01 \cdot U_л \cdot X$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при

реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

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

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов измерений возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X'_{ср} - X_{ср} - C_д |, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации нитрат-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов

параллельных определении, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации нитрат-ионов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (6)$$

где $\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нитрат-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (8)$$

где $C_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации нитрат-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}. \qquad (9)$$

где $\sigma_{I(ТОБ)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нитрат-ионов в образце для контроля, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

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 среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые, поверхностные природные воды	
От 0,1 до 3 включ.	20
Св. 3 до 100 включ.	14
Сточные воды	
От 0,1 до 1 включ.	36
Св. 1 до 3 включ.	34
Св.3 до 100 включ.	25

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %				
		1	2	3	4	5
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,1	1,8	2,1	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	5	3	9	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОБ)}$ $\sigma_{I(ТОБ)}$, %	A	6	4,5	12	11	8
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	7	5	13	12	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		9	6	17	15	11
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		18	12	34	30	22
Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм[3] *Питьевые, поверхностные природные воды:* 1 – от 0,1 до 3 вкл.; 2 – св. 3 до 100 вкл. *Сточные воды:* 1 - от 0,1 до 1 вкл.; 2 – св. 1 до 3 вкл.; 3 - св. 3 до 100 вкл.						
Примечания. 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.						

[3] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[4] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 003/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.4-95 «Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой», 2011 г., на 16 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

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

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» С.А. Хахалин

Дата выдачи: 15.03.2011

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-0969, 505-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 003/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой

на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
Питьевые, поверхностные природные воды		
От 0,1 до 3 включ.	9	18
Св. 3 до 100 включ.	6	12
Сточные воды		
От 0,1 до 1 включ.	17	34
Св. 1 до 3 включ.	15	30
Св. 3 до 100 включ.	11	22

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации нитрат-ионов

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации нитрат-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %				
		1	2	3	4	5
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,1	1,8	2,1	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	5	3	9	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{(пром)}$ ($\sigma_{(пром)}$), %	A	6	4,5	12	11	8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R),%	A	7	5	13	12	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		9	6	17	15	11
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		18	12	34	30	22
Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм^3 Питьевые, поверхностные природные воды: 1 - от 0,1 до 3 вкл.; 2 - св. 3 до 100 включ. Сточные воды: 3 - от 0,1 до 1 вкл.; 4 – св. 1 до 3 вкл.; 5 - св. 3 до 100 включ.						

Примечания.

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

---

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 003/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой
на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95,%				
		1	2	3	4	5
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений).	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r				
		14	8	25	22	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]				
		20	14	36	34	25
Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм^3 Питьевые, поверхностные природные воды: 1 - от 0,1 до 3 вкл.; 2 - св. 3 до 100 включ. Сточные воды: 3 - от 0,1 до 1 вкл.; 4 – св. 1 до 3 вкл.; 5 - св. 3 до 100 включ.						

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
Сертификат № RUM 02.33.00389
Дата выдачи: 24.11.2009 г.

Т.Н. Попова

[4] Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это соответствует экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru