ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ **Г.А. Хахалин**
"23" марта 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРИТ-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

ПНД Ф 14.1:2:4.3-95

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 нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса.

Диапазон измерений от 0,02 до 3 мг/дм^3.

Если массовая концентрация нитрит-ионов в анализируемой пробе превышает 0,6 мг/дм^3, то пробу необходимо разбавлять.

Определению мешают мутность и взвешенные вещества. Трехвалентное железо, двухвалентная ртуть, серебро, висмут, трехвалентная сурьма, свинец, трехвалентное золото, хлорплатинаты и метаванадаты мешают определению, так как выпадают в осадок. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители. Определению мешает также окраска воды и трихлорамин, двухвалентная медь занижает результаты вследствие вызываемого ею каталитического распада диазотированной сульфаниловой кислоты. Мешающие влияния устраняются в соответствии с п.9.1.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,02 до 0,1 включ.	10	20
Св. 0,1 до 3 включ.	7	14

[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.

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.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

3.1 Средства измерений, стандартные образцы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при λ=520 нм.

Кюветы с длиной поглощающего слоя 10 или 20 мм.

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

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

Пипетки 4(5)-2-1, 4(5)-2-2, 6(7)-2-5, 6(7)-2-10, 3-2-1, 3-2-5, 3-2-10 по ГОСТ 29227-91.

pH-метры или иономер.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водного раствора нитрит-ионов с массовой концентрацией 1 мг/см^3 и относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95.

3.2 Вспомогательное оборудование и материалы

Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С.

Колбы КН-2-100-18 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Фильтры бумажные беззольные по ТУ 6-09-1678-95.

Фильтры мембранные.

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

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197-74.
Сульфаниловая кислота по ГОСТ 5821-78.
1-нафтиламин или
1-нафтиламин гидрохлорид.
Активированный уголь.
Квасцы алюмокалиевые (алюминий калий сернокислый)
по ГОСТ 4329-77.
Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75.
Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-86.
Серная кислота по ГОСТ 4204-77.
Бром по ГОСТ 4109-79.
Ацетат натрия по ГОСТ 199-78.
Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.
Калия гидрокись (едкое кали) по ГОСТ 24363-80.
или натрия гидрокись (едкий натр) по ГОСТ 4328-77.
Порошок цинковый по ГОСТ 12601-76.
Марганец сернокислый, 5-ти водный по ТУ 6-09-4007-82.
Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75.
Аммоний щавелевокислый 1-водный по ГОСТ 5712-78.
Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
Вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

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

Определение основано на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием красно-фиолетового диазосоединения с α-нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды. Оптическую плотность раствора измеряют при λ=520 нм.

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±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

8.1 Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водой, обрабатывают хромовой смесью, промывают водопроводной водой, 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 анализа сточных вод".

Пробы воды (объем не менее 500 $см^3$) отбирают в емкости из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если анализ производят в день отбора пробы, то консервирование не производится.

В том случае, если пробы не могут быть проанализированы сразу, их хранят при температуре 3-4° С не более 24 часов или консервируют добавлением 2-4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ воды. Законсервированные пробы хранят не более двух суток.

Для доставки в лабораторию сосуды с пробками упаковываются в тару, обеспечивающую сохранение и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по форме, в котором указывают:

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

8.3 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.4 Приготовление растворов для анализа

8.4.1 Вода дистиллированная, не содержащая нитритов

Воду готовят одним из следующих способов:

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%-ного раствора тетрагидрата сульфата марганца. Добавляют 1-3 $см^3$ 0,04%-ного раствора перманганата калия до появления постоянной розовой окраски. Через 15 минут раствор обесцвечивают, прибавляя по каплям 0,09%-ный раствор моногидрата оксалата аммония.

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

8.4.2 Бром, насыщенный водный раствор (бромная вода)

Бром по каплям при непрерывном перемешивании прибавляют к воде до появления нерастворяющейся капли на дне склянки. (Работу проводят в вытяжном шкафу). Реактив хранят в склянке из темного стекла в вытяжном шкафу.

8.4.3 Серная кислота, водный раствор (1:3)

Смешивают один объем серной кислоты, ρ=1,84 $г/см^3$ с тремя объемами воды, осторожно приливая кислоту к воде.

8.4.4 Тетрагидрат сульфата марганца, 48% - ный раствор

48 г соли тетрагидрата сульфата марганца растворяют в 52 $см^3$ дистиллированной воды.

8.4.5 Калий марганцевокислый, 0,04% - ный раствор

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

8.4.6 Аммоний щавелевокислый, 0,09% - ный раствор

0,9 г моногидрата оксалата аммония растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды.

8.4.7 Сульфат алюминия-калия, 12,5% - ный раствор

12,5 г алюмокалиевых квасцов растворяют в 87,5 $см^3$ воды при температуре 60°С.

8.4.8 Алюминий гидроксид, суспензия для коагуляции

125 г сульфата алюминия-калия $AlK(S0_4)_2 \cdot 12H_20$ растворяют в 1 $дм^3$ воды, нагревают до 60°С и постепенно прибавляют 55 $см^3$ 25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией бидистиллированной водой до исчезновения в промывной воде реакции на хлориды, аммиак, нитриты, нитраты.

8.4.9 Ацетат натрия, 2М водный раствор

27,2 г уксуснокислого натрия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

8.4.10 Сульфаниловая кислота, раствор

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

8.4.11 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 дистиллированной водой до 200 см^3. При образовании мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор сохраняется 2-3 месяца.

8.4.12 Реактив Грисса, 10% - ный раствор

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

8.4.13 Уксусная кислота, 12 %-ный раствор

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

8.4.14 Приготовление из ГСО[3] основного градуировочного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к ГСО инструкцией. 1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг нитрит-иона.

Раствор устойчив в течение месяца.

8.4.15 Приготовление рабочего градуировочного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3.

Раствор готовят из основного градуировочного раствора соответствующим разбавлением. 1 см^3 раствора должен содержать 0,001 мг нитрит-иона.

Раствор готовят в день проведения измерений.

8.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с массовой концентрацией от 0,002 до 0,06 мг/дм^3. Условия измерений, процедура выполнения измерений должны соответствовать п.п. 7, 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2.

Неопределенность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

[3] Приготовление градуировочных растворов из натрия азотистокислого приведено в Приложении Б.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация нитрит-ионов в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора, с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3, помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 см^3, см^3
1	0,00	0,0
2	0,02	1,0
3	0,04	2,0
4	0,08	4,0
5	0,20	10,0
6	0,30	15,0
7	0,60	30,0

Разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Далее раствор проводят через весь ход анализа по п.9.2.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их массовой 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 – величину массовой концентрации вещества в мг/дм^3.

8.6 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 табл. 2).

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

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов;

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

Значения $u_{(ТОБ)}$ 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 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Мешающее влияние взвешенных веществ, мутности и окраски воды частично устраняется фильтрованием пробы через бумажный фильтр "синяя лента".

Если мутность фильтрованием не устраняется и поверхностные или сточные воды содержат коллоидные вещества, пробу необходимо осветлить путем коагулирования с гидрооксидом алюминия. Для этого к 100 см^3 пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1,0 см^3 12,5% раствора сульфата алюминия и калия ($KAI(S0_4)_2 \cdot 12H_20$) и раствор аммиака до получения pH~ 5,8. После взбалтывания дают осадку осесть до полного осветления пробы. Фильтруют через сухой плотный фильтр ("синяя лента").

Осветление можно также проводить, взбалтывая 100 см^3 пробы с 2 см^3 суспензии гидроокида алюминия.

9.1.2 Влияние ионов металлов устраняется в ходе измерений (см. п.9.2).

9.1.3 Окраску воды устраняют способом, описанным в п. 9.1.1.

9.2 Ход анализа

Анализируемую воду нейтрализуют до pH = 7, и, если появится осадок или муть, фильтруют через мембранный фильтр № 1 (разбавление учитывают при расчете результата определения).

В коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный до 50 см^3 дистиллированной водой). В отобранном объеме должно содержаться не более 60 мкг NO_2^-. Прибавляют 1,0 см^3 рас-

твора сульфаниловой кислоты (п. 8.4.10) и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 мин, затем приливают 1,0 см^3 раствора α-нафтиламина (п. 8.4.11) и 1,0 см^3 ацетата натрия (п. 8.4.9) (*раствор ацетата натрия добавляется лишь в том случае, если раствор α-нафтиламина готовят с добавлением соляной кислоты)* или добавляют 2,0 см^3 готового реактива Грисса, смесь перемешивают. Через 40 минут определяют оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм.

Одновременно проводят холостой опыт с 50 см^3 дистиллированной воды и полученный в холостом опыте раствор используют в качестве сравнительного раствора при измерении оптической плотности. Результат определения находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \qquad (2)$$

где: C - массовая концентрация нитрит-ионов, найденная по графику, мг/дм^3;

50 - объем, до которого разбавлена проба, см^3;

V - объем пробы, взятой для определения, см^3.

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:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200, \qquad (4)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в Таблице 3

Таблица 3 - 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, %
От 0,02 до 0,1 включ.	17
Св. 0,1 до 3 включ.	14

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 менеджмента 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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации нитрит-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 нитрит-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.

12.3 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 нитрит-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов в образце для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

где $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нитрит-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 4.

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения пределов воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,02 до 0,1 вкл.	22
Св. 0,1 до 3 вкл.	17

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[4], %	
		(от 0,02 - 0,1) мг/дм^3	(св. 0,1 - 3) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	В	2,2	1,8
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[5], u_r (σ_r), %	А	6	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[5], $u_{I(ТОЕ)}$ ($\sigma_{I(ТОЕ)}$), %	А	7	5,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	8	6
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		10	7
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		20	14

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.

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление градуировочных растворов из натрия азотистокислого

Б.1 Натрий азотистокислый, основной градуировочный раствор

0,150 г азотистокислого натрия, высушенного при 105°С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят раствор до метки.

1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг нитрит-ионов. Раствор консервируют 1 $см^3$ хлороформа, хранят в склянке темного стекла в холодном месте.

Срок хранения 1 месяц.

Б.2 Натрий азотистокислый, рабочий градуировочный раствор (I)

100 $см^3$ основного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг нитрит-ионов. Раствор готовят в день проведения измерений.

Б.3 Натрий азотистокислый, рабочий градуировочный раствор (II)

100 $см^3$ рабочего раствора (1) помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора содержит 0,001 мг нитрит-ионов. Раствор готовят в день проведения измерений.

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

№ 002/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактива Грисса,

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

разработанная ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.3-95 «Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактива Грисса», 2011 г., на 20 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 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 1, 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.: 848-6066, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 002/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактива Грисса

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, %
От 0,02 до 0,1 включ.	10	20
Св. 0,1 до 3 включ.	7	14

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации нитрит-ионов

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации нитрит-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,02 - 0,1) мг/дм^3	(св. 0,1 -3) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,2	1,8
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	6	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ПОВ)}$ ($\sigma_{I(ПОВ)}$), %	A	7	5,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости,	A	8	6
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c (σ_R),%		10	7
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		20	14

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 № 002/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактива Грисса 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,%	
		(от 0,02 - 0,1) мг/дм^3	(св. 0,1 -3) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		17	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]	
		22	17

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 [illegible] экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru