МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф.Костин
20 марта 1995 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРИТ-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

ПНД Ф 14.1:2.3-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1995 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.010/2004 в МВИ внесены изменения. ***(Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004.)***

Методика предназначена для измерений массовой концентрации нитрит-ионов в диапазоне 0,02-0,60 мг/дм^3 в пробах природных и сточных вод фотометрическим методом с применением реактива Грисса

Если массовая концентрация нитрит-ионов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация нитрит-ионов соответствовала регламентируемому диапазону.

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. Устранение мешающих влияний выполняется в соответствии с п.7.4.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Определение основано на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту и на образовании красно-фиолетового красителя диазосоединения с α-нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды. Молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 3{,}3\ 10^4$.

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

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики.

Диапазон измерений, мг/дм^3	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 0,02 до 0,05 вкл.	25	7	10
св. 0,05 до 0,09 вкл.	14	5	6
св. 0,09 до 0,20 вкл.	8	2	3
св. 0,2 до 0,60 вкл.	6	1.8	2.5

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, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм.

Кюветы с длиной поглощающего слоя 10 или 20 мм[6].

Весы лабораторные общего назначения 2 кл. точности ГОСТ 24104.

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

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 **ГОСТ 29227[6].**

pH-метры или иономер любого типа.

ГСО с аттестованным содержанием нитрит-иона[6].

3.2. Вспомогательные устройства и материалы

Сушильный шкаф электрический ОСТ 16.6.801.397.

Колбы КН-2-100-18 ТХС ГОСТ 25336.

Фильтры бумажные беззольные ТУ 6-09-1678.

3.3. Реактивы

Натрий азотистокислый ГОСТ 4197.

Сульфаниловая кислота ГОСТ 5821.

α-нафтиламин (1-нафтиламин) ГОСТ 8827.

α-нафтиламин гидрохлорид ТУ 6-09-07-661.

Активированный уголь.

Квасцы алюмокалиевые (алюминий калий сернокислый) ГОСТ 4329.

Кислота уксусная ледяная ГОСТ 6175.

Реактив Грисса ТУ 6-09-3569.

Серная кислота ГОСТ 4204.

Бром ГОСТ 4109.

Ацетат натрия ГОСТ 199.

Соляная кислота ГОСТ 3118.

Калий гидрокиси (едкое кали) **ГОСТ 24363**[G)]

или гидрокиси натрия (едкий натр) ГОСТ 4328.

Порошок цинковый ГОСТ 12601.

Марганец сернокислый, 5-водный ТУ 6-09-4007.

Калий марганцевокислый ГОСТ 20490.

Аммоний щавелевокислый 1-водный ГОСТ 5712.

Алюминий окись ТУ 6-09-426.

Аммиак водный ГОСТ 3760.

Вода дистиллированная ГОСТ 6709.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.1.007.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

относительная влажность (80±5)%;

атмосферное давление (84-106) кПа (630-800 мм.рт.ст);

частота переменного тока (50±1) Гц;

напряжение в сети (220±10) В.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. 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.

7.2. Отбор и хранение проб воды

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб".**[@]

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

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

Пробы воды, если они не могут быть проанализированы сразу, хранят при температуре 3-4°С не более 24 часов или консервируют добавлением 2-4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ воды и проводят определение не позднее, чем через 2 сут.

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;
- номер пробы;
- должность, фамилию отбирающего пробу, дата.

7.3. Подготовка прибора к работе

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

7.4. Устранение мешающих влияний

7.4.1. Влияние взвешенных веществ и мутности устраняется фильтрованием.

Если мутность фильтрованием не устраняется и природные или сточные воды содержат коллоидные вещества, пробу необходимо осветлить коагулированием гидроокисью 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 ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) 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 гидроокиси алюминия.

7.4.2. Влияние ионов металлов устраняется в ходе анализа (см. п.8 "Выполнение измерений").

7.4.3. Окраску воды устраняют способом, указанным выше (см. п. 7.4.1.).

7.4.4. Степень мешающего влияния трихлорамина можно снизить, поменяв порядок внесения основных реактивов в анализируемую пробу.

7.5. Приготовление растворов для анализа

7.5.1. Вода дистиллированная, не содержащая нитритов.

Воду готовят следующими способами:

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.

7.5.2. Бром, насыщенный водный раствор (бромная вода).

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

7.5.3. Серная кислота, водный раствор (1:3).

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

7.5.4. Тетрагидрат сульфата марганца, 48% - ный раствор.

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

7.5.5. Калий марганцевокислый, 0,04% - ный раствор.

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

7.5.6. Аммоний щавелевокислый, 0,09% - ный раствор.

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

7.5.7. Сульфат алюминия-калия, 12,5% - ный раствор.

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

7.5.8. Алюминий гидроксид, суспензия для коагуляции.

125 г сульфата алюминия-калия $AlK(SO_4)^2 \cdot 12H_20$ 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.

7.5.9. Ацетат натрия, 2М водный раствор.

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

7.5.10. 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.

ПНД Ф 14.1:2.3-95 *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

7.5.11. α-нафтиламин, раствор.

Первый вариант [Ф]

[Ф]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.[Ф]

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.

7.5.12. 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.

[Ф]п. 7.5.13. "Смешанный реактив по ГОСТ 4517" изымается и, соответственно, меняется нумерация последующих разделов п. 7.5.[Ф]

7.5.13. Натрий азотистокислый, основной стандартный раствор.

0,150 г азотистокислого натрия, высушенного при 105°С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве 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. Раствор устойчив в течение месяца.

7.5.14. Натрий азотистокислый, рабочий раствор (1).

100 см^3 основного стандартного раствора разбавляют до 1 дм^3.

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

7.5.15. Натрий азотистокислый, рабочий раствор (II).

Разбавляют 100 см^3 рабочего раствора (1) дистиллированной водой до объема 1дм^3.

1 см^3 раствора содержит 0,0010 мг нитрит-ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

7.5.16. Стандартный раствор нитрит-иона.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к ГСО инструкцией. 1 см^3 раствора должен содержать 0,0010 мг нитрит-иона. Раствор готовят в день употребления.

7.5.17. Уксусная кислота, 12 %-ный раствор.

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

7.6. Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят 0; 1; 2; ...; 30 см^3 стандартного рабочего раствора II или приготовленного из ГСО раствора, разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Далее продолжают как при анализе пробы (см. п.8).

Методом наименьших квадратов рассчитывают параметры "a" и "b" уравнения регрессии, описывающем градуировочную характеристику:

$$D_1 = b \cdot c_1 + a.$$

где: D_1 - оптическая плотность раствора;

c_1 - концентрация нитритов в фотометрируемом растворе, мг/дм^3.

Константа "a" при правильной постановке опыта статистически незначима, тогда уравнение регрессии имеет вид:

$D_1 = b \cdot c_1$

где: D_1 - оптическая плотность раствора;

c_1 - концентрация фотометрируемого раствора. мг/дм^3;

b - коэффициент инструментальной чувствительности, численно равный тангенсу угла наклона градуировочной прямой.

7.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партий реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п.7.6).

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

$$\left| X - C \right| \leqslant 1{,}96\sigma_{R_л},$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – 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 уточнением 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.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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 раствора сульфаниловой кислоты (п. 7.5.10) и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 мин, затем приливают 1,0 см^3 раствора α-нафтиламина (п. 7.5.11) и 1,0 см^3 ацетата натрия (п. 7.5.9) (*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 его оптическую плотность при λ=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.

9. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Содержание нитрит-ионов рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}$$

ПНД Ф 14.1:2.3-95 [*] Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

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

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

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

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200, \qquad (1)$$

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, %
от 0,02 до 0,05 вкл.	20
св. 0,05 до 0,09 вкл.	14
св. 0,09 до 0,20 вкл.	6
св. 0,20 до 0,60 вкл.	5

ПНД Ф 14.1:2.3-95 *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

При невыполнении выше условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, 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 измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,02 до 0,05 вкл.	28
св. 0,05 до 0,09 вкл.	17
св. 0,09 до 0,20 вкл.	8
св. 0,20 до 0,60 вкл.	7

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

10. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (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).

10.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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:

$$K_к = \left| X_{ср} - X_{ср} - C_д \right|$$

где $X'_ф$ – результат анализа массовой концентрации нитрит-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.

$X_ф$ – результат анализа массовой концентрации нитрит-ионов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л, X'_{ср}} + \Delta^2_{л, X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой 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:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

10.2 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:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации нитрит-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

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:

$$K_к \leq K \qquad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) 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.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1 Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0.95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0.95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

Примечание. При представлении результата анализа 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).

11.2 В том случае, если массовая концентрация нитрит-ионов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация нитрит-ионов соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta'$, P=0.95,

где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

Приложение
(рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа.

Проба	Наименование компонента	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями;		Результат анализа
			Фактическое	Допускаемое	
1	2	3	4	5	6

1.
2.
среднее.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: panova@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: panova@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.010 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0.02 до 0.05 вкл.	25	7	10
св. 0.05 до 0.09 вкл.	14	5	6
св. 0.09 до 0.20 вкл	8	2	3
св. 0.20 до 0.60 вкл.	6	1.8	2.5

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	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 0.02 до 0.05 вкл.	20	28
св. 0.05 до 0.09 вкл.	14	17
св. 0.09 до 0.20 вкл	6	8
св. 0.20 до 0.60 вкл.	5	7

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 измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

gost.e-ecolog.ru

действителен до 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский