

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



*С.А. Хахалин* С.А. Хахалин

*2011 г.* 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**

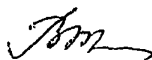
**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 1995 г.  
(издание 2011 г.)**

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: [info@fcao.ru](mailto:info@fcao.ru), [www.fcao.ru](http://www.fcao.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<sup>3</sup>

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

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

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений<sup>1</sup> – 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 <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, %, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , U при коэффициенте охвата k = 2, %
<b>Питьевые, поверхностные природные воды</b>		
От 0,1 до 3 включ.	9	18
Св. 3 до 100 включ.	6	12
<b>Сточные воды</b>		
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.

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

<sup>2</sup> 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**

Фотозлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при  $\lambda=410$  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<sup>3</sup>. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при Р=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°C.

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<sup>3</sup> 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 двуххромовокислый, 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.

#### П р и м е ч а н и я.

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  $\lambda=410$  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  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ;
- относительная влажность не более 80% при  $t = 25^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление  $(84-106)$  кПа  $(630-800)$  мм рт.ст);
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц;
- напряжение в сети  $(220 \pm 10)$  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**

Бутылки 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<sup>3</sup>) отбирают в бутылки 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<sup>3</sup> воды - 1 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>3</sup>, растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

#### **8.4.2 Раствор салициловой кислоты**

Навеску (1,0 г) салициловой кислоты помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в 50 см<sup>3</sup> этилового спирта, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор готовят в день использования.

#### **8.4.4 Суспензия гидроксида алюминия**

125 г алюмоаммонийных или алюмокалиевых квасцов растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды, раствор нагревают до 60°C и медленно при непрерывном перемешивании прибавляют 55 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>**

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

1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,1 мг нитрат-ионов.

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

1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>**

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

1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> пипеткой последовательно отбирают 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

Растворы переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора салициловой кислоты (или 2 см<sup>3</sup> раствора натрия салициловокислого) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и оставляют на 10 мин. Затем содержимое чашки разбавляют 10-15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают приблизительно 15 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 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  $\lambda = 410$  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<sup>3</sup>.

### 8.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после проверки 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:

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

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

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации нитрат-ионов;

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

Значения  $u_{I(ТОЕ)}$  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 <sup>3</sup> )	К 150 см <sup>3</sup> пробы добавляют 3 см <sup>3</sup> гидроксида алюминия, пробу перемешивают, дают отстояться и фильтруют через фильтр "белая лента", отбрасывая первую порцию фильтрата.
2. Хлориды, (>200 мг/дм <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	К 20 см <sup>3</sup> 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<sup>3</sup> обрабатывают, как указано в п.9.1. Для измерений используют фильтрат. Отбирают 10 см<sup>3</sup> фильтрата и далее поступают, как описано в пункте 8.6.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию нитрат-ионов,  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

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

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

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp} \quad (4)$$

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

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

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
<b>Питьевые, поверхностные природные воды</b>	
От 0,1 до 3 включ.	14
Св. 3 до 100 включ.	8
<b>Сточные воды</b>	
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<sup>3</sup>,

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм<sup>3</sup>;

$U$  – 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:  $X \pm 0,01 \cdot U_n \cdot X$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , при условии  $U_n < U$ , где  $U_n$  – 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  $K_{\kappa}$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_{\kappa}$  рассчитывают по формуле:

$$K_{\kappa} = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |, \quad (5)$$

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

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

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

$C_0$  – величина добавки.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{\sigma_{I(ТОЕ)_{X_{\Phi}}}^2 + \sigma_{I(ТОЕ)_{X_0}}^2}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)_{X_{\Phi}}}^2, \sigma_{I(ТОЕ)_{X_0}}^2$  – стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нитрат-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (7)$$

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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = |C_{cp} - C|, \quad (8)$$

где  $C_{cp}$  – 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

$$K = 2\sigma_{I(ТОЕ)}, \quad (9)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)}$  - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующая массовой концентрации нитрат-ионов в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (10)$$

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 <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
<b>Питьевые, поверхностные природные воды</b>	
От 0,1 до 3 включ.	20
Св. 3 до 100 включ.	14
<b>Сточные воды</b>	
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	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %				
		1	2	3	4	5
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	2,1	1,8	2,1	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>4</sup> , $u_r(\sigma_r)$ , %	А	5	3	9	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>4</sup> , $u_{I(тоб)} \sigma_{I(тоб)}$ , %	А	6	4,5	12	11	8
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, $u_R(\sigma_R)$ , %	А	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
<b>Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм<sup>3</sup></b> <b>Питьевые, поверхностные природные воды:</b> 1 – от 0,1 до 3 вкл.; 2 – св. 3 до 100 вкл. <b>Сточные воды:</b> 1 - от 0,1 до 1 вкл.; 2 – св. 1 до 3 вкл.; 3 - св. 3 до 100 вкл.						
<b>П р и м е ч а н и я.</b> 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.						

<sup>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</sup> 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.

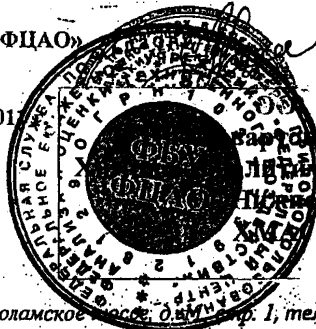
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

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) 943-29-11, www.fccan.ru



## 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<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
<b>Питьевые, поверхностные природные воды</b>		
От 0,1 до 3 включ.	9	18
Св. 3 до 100 включ.	6	12
<b>Сточные воды</b>		
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	Оцен-ка 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 <sup>3</sup> , $u$ , ( $\sigma_r$ ), %	A	5	3	9	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{\text{проц}}$ ( $\sigma_{\text{проц}}$ ), %	A	6	4,5	12	11	8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_b$ ( $\sigma_R$ ), %	A	7	5	13	12	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		9	6	17	15	11
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{\text{отн}}$ ) при $k = 2$ , %		18	12	34	30	22
Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм <sup>3</sup> 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.						
<b>Примечания.</b> 1 Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа B получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.						

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>3</sup> 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 <sup>4</sup>				
		20	14	36	34	25
Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм <sup>3</sup> Питьевые, поверхностные природные воды: 1 - от 0,1 до 3 вкл.; 2 - св. 3 до 100 вклоч. Сточные воды: 3 - от 0,1 до 1 вкл.; 4 – св. 1 до 3 вкл.; 5 - св. 3 до 100 вклоч.						

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



Т.Н. Попова

<sup>4</sup> 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 проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.