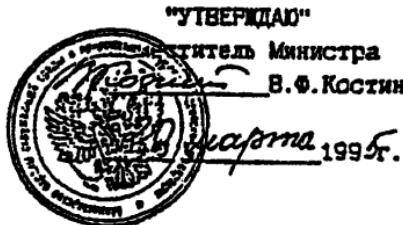


МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



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.)

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<sup>3</sup> 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 трихлорамина, двухвалентная медь занижает результаты вследствие вызываемого ею катализитического 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 а-нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды. Молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon = 3,3 \cdot 10^4$ .

## 2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.*

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики.

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ <sub>r</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %
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<sup>6)</sup>.

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<sup>6)</sup>.

pH-метры или иономер любого типа.

ГСО с аттестованным содержанием нитрит-иона<sup>6)</sup>.

### 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<sup>6)</sup>

или гидрокиси натрия (едкий натр) ГОСТ 4328.

Порошок цинковый ГОСТ 12601.

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

Калий марганцевокислый ГОСТ 20490.

Аммоний цвавелевокислый 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  $(20\pm5)^\circ\text{C}$ ;

относительная влажность  $(80\pm5)\%$ ;

атмосферное давление  $(84\text{--}106)$  кПа ( $630\text{--}800$  мм.рт.ст);

частота переменного тока  $(50\pm1)$  Гц;

напряжение в сети  $(220\pm10)$  В.

## 7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 7.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжирают 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".<sup>6</sup>

Пробы воды (объем не менее  $500\text{ см}^3$ ) 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°C не более 24 часов или консервируют добавлением 2-4 см<sup>3</sup> хлороформа на 1 дм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1,0 см<sup>3</sup> 12,5% раствора сульфата алюминия и калия (KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O) 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<sup>3</sup> пробы с 2 см<sup>3</sup> 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 реагентов в анализируемую пробу.

## 7.5. Приготовление растворов для анализа

### *7.5.1. Вода дистиллированная, не содержащая нитритов.*

Воду готовят следующими способами:

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

б) К 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды добавляют 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и 0,2 см<sup>3</sup> 48%-ного раствора тетрагидратса сульфата марганца. Добавляют 1-3 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> дистиллированной воды добавляют один кристалл перманганата калия и один кристалл едкой щелочи (КОН 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,  $d=1,84 \text{ г/см}^3$  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  $\text{см}^3$  дистилированной воды.

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

0,4 г калия марганцевокислого растворяют в 1  $\text{дм}^3$  дистилированной воды.

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

0,9 г моногидрата оксалата аммония растворяют в 1  $\text{дм}^3$  дистилированной воды.

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

12,5 г алюмокалиевых квасцов растворяют в 87,5  $\text{см}^3$  воды при температуре 60°C.

**7.5.8. Алюминий гидроксид, суспензия для коагуляции.**

125 г сульфата алюминия-калия  $\text{AlK}(\text{SO}_4)^2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1  $\text{дм}^3$  воды, нагревают до 60°C и постепенно прибавляют 55  $\text{см}^3$  25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией би-дистилированной водой до исчезновения в промывной воде реакции на хлориды, аммиак, нитриты, нитраты.

**7.5.9. Ацетат натрия, 2M водный раствор.**

27,2 г уксуснокислого натрия растворяют в 100  $\text{см}^3$  дистилированной воды.

**7.5.10. Сульфаниловая кислота, раствор.**

Растворяют 6,0 г сульфаниловой кислоты в 750  $\text{см}^3$  горячей дистилированной воды. К полученному раствору прибавляют 250  $\text{см}^3$  ледяной уксусной кислоты.

### 7.5.11. *α*-нафтиламин, раствор.

#### Первый вариант <sup>Ф</sup>

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

#### Второй вариант

Растворяют 1,2 г *α*-нафтиламина в дистиллированной воде, прибавляют 50 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 200 см<sup>3</sup>. При образовании муты 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<sup>3</sup> 12%-ного раствора уксусной кислоты.

<sup>Ф</sup>п. 7.5.13. «Смешанный реагент по ГОСТ 4517» изымается и, соответственно, меняется нумерация последующих разделов п. 7.5. <sup>Ф</sup>

### 7.5.13. Натрий азотистокислый, основной стандартный раствор.

0,150 г азотистокислого натрия, высушенного при 105°C, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> в небольшом количестве воды и доводят раствор до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,1 мг нитрит-ионов. Раствор консервируют 1 см<sup>3</sup> хлороформа, хранят в склянке темного стекла, в холодном месте. Раствор устойчив в течение месяца.

### 7.5.14. Натрий азотистокислый, рабочий раствор (I).

100 см<sup>3</sup> основного стандартного раствора разбавляют до 1 дм<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,01 мг нитрит-ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

**7.5.15. Натрій азотистокислий, рабочий розчин (ІІ).**

Розбавляють 100 см<sup>3</sup> рабочого розчину (ІІ) дистилійованою водою до об'єму 1 дм<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> розчину містить 0,0010 мг нітрат-іонів. Розчин готують в день проведення аналізу.

**7.5.16. Стандартний розчин нітрат-іона.**

Розчин готують в співвідношенні з прилагденою до ГСО інструкцією. 1 см<sup>3</sup> розчину містить 0,0010 мг нітрат-іона. Розчин готують в день употреблення.

**7.5.17. Уксусна кислота, 12 %-ний розчин.**

25 см<sup>3</sup> ледяної уксусної кислоти розбавляють дистилійованою водою до 200 см<sup>3</sup>.

**7.6. Построєння калібровочного графіка**

В мерні колбі вмістимістю 50 см<sup>3</sup> вносять 0; 1; 2; ...; 30 см<sup>3</sup> стандартного рабочого розчину ІІ або приготовленого з ГСО розчину, розбавляють кожий розчин до метки дистилійованою водою і перемішують. Далі продовжують як при аналізі проби (см. п.8).

Методом наименьших квадратів розраховують параметри "а" і "б" уравнення регресії, описуючі градуировочну характеристику:

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

де:  $D_1$  - оптическая плотность раствора;

$c_1$  - концентрация нітратів в фотометрируемом розчине, мг/дм<sup>3</sup>.

Константа "а" при правильній постановці опыта статистично не-значима, тогда уравнение регресии имеет вид:

$$D_1 = b \cdot c_1$$

де:  $D_1$  - оптическая плотность раствора;

$c_1$  - концентрация фотометрируемого розчине. мг/дм<sup>3</sup>;

$b$  - коефіцієнт інструментальної чутливості, численно рівний тангенсу угла нахилу градуировочнай прямой.

## 7.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партий реагентов. 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:

$$|X - C| \leq 1,96 \sigma_{R_4},$$

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

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

$\sigma_{R_4}$  – 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:  $\sigma_{R_4} = 0.84 \sigma_R$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения  $\sigma_R$  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  $100 \text{ см}^3$  помещают  $50 \text{ см}^3$  анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный до  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной водой). В отобранном объеме должно содержаться не более  $60 \text{ мкг } \text{NO}_2^-$ . Прибавляют  $1,0 \text{ см}^3$  раствора сульфаниловой кислоты (п. 7.5.10) и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 мин, затем приливают  $1,0 \text{ см}^3$  раствора  $\alpha$ -нафтиламина (п. 7.5.11) и  $1,0 \text{ см}^3$  ацетата натрия (п. 7.5.9) (*раствор ацетата натрия добавляется лишь в том случае, если раствор  $\alpha$ -нафтиламина готовят с добавлением соляной кислоты*) или добавляют  $2,0 \text{ см}^3$  готового реактива Грисса, смесь перемешивают. Через 40 минут определяют его оптическую плотность при  $\lambda=520 \text{ нм}$ .

Одновременно проводят холостой опыт с  $50 \text{ см}^3$  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 <sup>©</sup> 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<sup>3</sup>;

50 - объем, до которого разбавлена пробы, в см<sup>3</sup>;

V - объем пробы, взятой для определения, в см<sup>3</sup>.

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

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

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в Таблице 2

Таблица 2

Значения предела повторяемости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	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

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 Р=0.95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	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);

ПНД Ф 14.1:2.3-95 <sup>©</sup>Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомиссии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

- 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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = | X_{cp} - X_{cp} - C_d |$$

где  $X_{cp}$  – 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.

$X_{cp}$  – 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

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X_{cp}}^2 + \Delta_{\lambda, X_{cp}}^2}$$

где  $\Delta_{x, x'_{cp}}$ ,  $\Delta_{x, x_{cp}}$  - 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:  $\Delta_x = 0.84 \cdot \bar{\Delta}$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_{cp} - C |$$

где  $C_{cp}$  - 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:

$$K = \Delta_n,$$

где  $\pm \Delta_n$  – 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:  $\Delta_n = 0.84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_n \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) высказывают 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  $X_{ep}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X_{ep} \pm \Delta, P=0.95$ ,**

где  $\Delta$  – показатель точности методики.

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

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

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

$\pm \Delta_s$  – значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечивающее 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  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X_{cp} \pm \Delta'$ ,  $P=0.95$ ,

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

ОГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»

620219, Екатеринбург,  
ул. Красногорская, 4, под. 224

Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: psocve@usin.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»  
STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTER

Dapt. 224, 4, Красногорская ул.,  
620219, Свердловск, Екатеринбург,  
Россия  
Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: psocve@usin.ru

С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О № 224.01.03.010 / 2004  
C E R T I F I C A T E

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах, фотометрическим методом с реагентом 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 <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0.95), ±b, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>р</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>в</sub> , %
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 Р=0.95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	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 <sub>в</sub> , %
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 измерения);
- Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства: 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной

И.Е.Добровинский