

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

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

А.А. Смирнов
“23” *августа* 1995 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.)**

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.



Б.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, www.fcao.ru.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реагентом Грисса.

Диапазон измерений от 0,02 до 3 мг/дм³.

Если массовая концентрация нитрит-ионов в анализируемой пробе превышает 0,6 мг/дм³, 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 катализитического распада диазотированной сульфаниловой кислоты. Мешающие влияния устраняются в соответствии с п.9.1.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений¹ – 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 $\lambda=520$ 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/см³ и относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при Р=0,95.

3.2 Вспомогательное оборудование и материалы

Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°C.

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

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

Фильтры мембранные.

П р и м е ч а н и я.

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 Грасса 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.

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

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 $\lambda=520$ 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 реагентами 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 $(20\pm5)^\circ\text{C}$;
- 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 ± 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 обезжираивают 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 см³) 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 давлением 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ 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 дм³ дистиллированной воды подкисляют 5 см³ раствора серной кислоты (1:3), добавляют 50 см³ бромной воды и кипятят (желательно с обратным холодильником) в течение 1 часа до полного удаления брома.

б) К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и 0,2 см³ 48%-ного раствора тетрагидрата сульфата марганца. Добавляют 1-3 см³ 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 дм³ дистиллированной воды добавляют один кристалл перманганата калия и один кристалл едкой щелочи (КОН 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, $\rho=1,84$ г/см³ 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 см³ дистиллированной воды.

8.4.5 Калий марганцевокислый, 0,04% - ный раствор

0,4 г калия марганцевокислого растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

8.4.6 Аммоний щавелевокислый, 0,09% - ный раствор

0,9 г моногидрата оксалата аммония растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

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

12,5 г алюмокалиевых квасцов растворяют в 87,5 см³ воды при температуре 60°C.

8.4.8 Алюминий гидроксид, суспензия для коагуляции

125 г сульфата алюминия-калия AlK(SO₄)₂ · 12H₂O растворяют в 1 дм³ воды, нагревают до 60°C и постепенно прибавляют 55 см³ 25%-ного раствора амиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией би-дистиллированной водой до исчезновения в промывной воде реакции на хлориды, амиак, нитриты, нитраты.

8.4.9 Ацетат натрия, 2M водный раствор

27,2 г уксуснокислого натрия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

8.4.10 Сульфаниловая кислота, раствор

Растворяют 6,0 г сульфаниловой кислоты в 750 см³ горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 см³ ледяной уксусной кислоты.

8.4.11 α -нафтиламин, раствор**Первый вариант**

Смешивают 0,600 г гидрохлорида α -нафтиламина с 1 см³ концентрированной соляной кислоты (или 0,480 г основания α -нафтиламина смешивают с 1,4 см³ концентрированной соляной кислоты) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³.

Второй вариант

Растворяют 1,2 г α -нафтиламина в дистиллированной воде, прибавляют 50 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 200 см³. При образовании муты 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 см³ 12%-ного раствора уксусной кислоты.

8.4.13 Уксусная кислота, 12 %-ный раствор

25 см³ ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 см³.

8.4.14 Приготовление из ГСО³ основного градуировочного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией 0,1 мг/см³.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к ГСО инструкцией. 1 см³ 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/см³.

Раствор готовят из основного градуировочного раствора соответствующим разбавлением. 1 см³ 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/дм³. 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	Аликовотная 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/дм³.

8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации нитрит-ионов;

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

Значения $u_{(tob)}$ 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 см³ пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1,0 см³ 12,5% раствора сульфата алюминия и калия (KAl (SO₄)₂·12H₂O) 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 см³ пробы с 2 см³ суспензии гидрооксида 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 см³ помещают 50 см³ анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный до 50 см³ дистиллированной водой). В отобранном объеме должно содержаться не более 60 мкг NO₂⁻. Прибавляют 1,0 см³ рас-

твора сульфаниловой кислоты (п. 8.4.10) и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 мин, затем приливают 1,0 см³ раствора α -нафтиламина (п. 8.4.11) и 1,0 см³ 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 см³ готового реактива Грисса, смесь перемешивают. Через 40 минут определяют оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм.

Одновременно проводят холостой опыт с 50 см³ 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/дм³) рассчитывают по формуле:

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

где: C - массовая концентрация нитрит-ионов, найденная по графику, мг/дм³;

50 - объем, до которого разбавлена пробы, см³;

V - объем пробы, взятой для определения, см³.

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:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200, \quad (4)$$

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), г, %
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: $X \pm 0,01 \cdot U \cdot X, \text{ мг/дм}^3$,

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: $X \pm 0,01 \cdot U_s \cdot X, \text{ мг/дм}^3, P=0,95$, при условии $U_s < U$, где U_s – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

П р и м е ч а н и е.

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_k с нормативом

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X_{cp}^* - X_{cp} - C_d |, \quad (5)$$

где X_{cp}^* – результат измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

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

C_d – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{\sigma_{I(TOE)_{X_{cp}}}^2 + \sigma_{I(TOE)_{X_{cp}}}^2}, \quad (6)$$

где $\sigma_{I(TOE)_{X_{cp}}}^2, \sigma_{I(TOE)_{X_{cp}}}^2$ – стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нитрит-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

где C_{cp} – 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

$$K = 2\sigma_{1(10E)}, \quad (9)$$

где $\sigma_{1(10E)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нитрит-ионов в образце для контроля, мг/дм³.

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 4.

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения пределов воспроизводимости при вероятности Р=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 , %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реагентов 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 ⁵ , u_r (σ_r), %	A	6	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ⁵ , $u_{(тое)}$ ($\sigma_{(тое)}$), %	A	7	5,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	8	6
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		10	7
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при $k = 2$, %		20	14
П р и м е ч а н и я.			
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°C, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят раствор до метки.

1 см³ раствора содержит 0,1 мг нитрит-ионов. Раствор консервируют 1 см³ хлороформа, хранят в склянке темного стекла в холодном месте.

Срок хранения 1 месяц.

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

100 см³ основного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора содержит 0,01 мг нитрит-ионов. Раствор готовят в день проведения измерений.

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

100 см³ рабочего раствора (I) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см³ 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 реагента 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 концентраций нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реагента 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



125080, г. Москва, Волоколамский просп. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcdo.ru

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 реагента Грисса
на 2 листах

1 Показатели точности измерений¹ 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 , %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реагентов 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 ³ , $u_r (\sigma_r)$, %	Л	6	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ³ , $u_{1/2} (\sigma_{1/2})$, %	А	7	5,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости,	А	8	6
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c (\sigma_c)$, %		10	7
Расширенная относительная неопределенность, $(U_{\text{шир.}})$ при $k = 2$, %		20	14

П р и м е ч а н и я.

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 реагента 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	17	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	22	17

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

T.N. 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 проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.