

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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

  
" 23 " 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

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

**ПНД Ф 14.1:2:4.3-95**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

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

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

Диапазон измерений от 0,02 до 3 мг/дм<sup>3</sup>.

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

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

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений<sup>1</sup> – 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 <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,02 до 0,1 включ.	10	20
Св. 0,1 до 3 включ.	7	14

<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.

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/см<sup>3</sup> и относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95.

#### **3.2 Вспомогательное оборудование и материалы**

Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°C.

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

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

Фильтры мембранные.

### **Примечания.**

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

### **3.3 Реактивы**

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197-74.

Сульфаниловая кислота по ГОСТ 5821-78.

1-нафтиламин или

1-нафтиламин гидрохлорид.

Активированный уголь.

Квасцы алюмокалиевые (алюминий калий сернокислый) по ГОСТ 4329-77.

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75.

Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-86.

Серная кислота по ГОСТ 4204-77.

Бром по ГОСТ 4109-79.

Ацетат натрия по ГОСТ 199-78.

Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.

Калия гидроксид (едкое кали) по ГОСТ 24363-80.

или натрия гидроксид (едкий натр) по ГОСТ 4328-77.

Порошок цинковый по ГОСТ 12601-76.

Марганец сернокислый, 5-ти водный по ТУ 6-09-4007-82.

Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75.

Аммоний щавелевокислый 1-водный по ГОСТ 5712-78.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

### **Примечания.**

1 Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

#### **4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

Определение основано на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием красно-фиолетового диазосоединения с  $\alpha$ -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 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  $(220 \pm 22)$  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**

Бутылки для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водой, обрабатывают хромовой смесью, промывают водопроводной водой, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

### **8.2 Отбор и хранение проб**

Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ПНД Ф 12.15.1-08 "Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод".

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

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

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

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

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

### 8.3 Подготовка прибора к работе

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

### 8.4 Приготовление растворов для анализа

#### 8.4.1 Вода дистиллированная, не содержащая нитритов

Воду готовят одним из следующих способов:

а) 1 дм<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 тетрагидрата 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 (KOH или NaOH) и производят повторную дистилляцию.

#### 8.4.2 Бром, насыщенный водный раствор (бромная вода)

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

#### 8.4.3 Серная кислота, водный раствор (1:3)

Смешивают один объем серной кислоты,  $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup> с тремя объемами воды, осторожно приливая кислоту к воде.



**8.4.4 Тетрагидрат сульфата марганца, 48% - ный раствор**

48 г соли тетрагидрата сульфата марганца растворяют в 52 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**8.4.5 Калий марганцевоокислый, 0,04% - ный раствор**

0,4 г калия марганцевоокислого растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**8.4.6 Аммоний щавелевоокислый, 0,09% - ный раствор**

0,9 г моногидрата оксалата аммония растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.

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

12,5 г алюмокалиевых квасцов растворяют в 87,5 см<sup>3</sup> воды при температуре 60°C.

**8.4.8 Алюминий гидроксид, суспензия для коагуляции**

125 г сульфата алюминия-калия  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды, нагревают до 60°C и постепенно прибавляют 55 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией бидистиллированной водой до исчезновения в промывной воде реакции на хлориды, аммиак, нитриты, нитраты.

**8.4.9 Ацетат натрия, 2М водный раствор**

27,2 г уксуснокислого натрия растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**8.4.10 Сульфаниловая кислота, раствор**

Растворяют 6,0 г сульфаниловой кислоты в 750 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 250 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты.

**8.4.11  $\alpha$ -нафтиламин, раствор****Первый вариант**

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

***Второй вариант***

Растворяют 1,2 г  $\alpha$ -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 мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор сохраняется 2-3 месяца.

***8.4.12 Реактив Грисса, 10% - ный раствор***

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

***8.4.13 Уксусная кислота, 12 %-ный раствор***

25 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 см<sup>3</sup>.

***8.4.14 Приготовление из ГСО<sup>3</sup> основного градуировочного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>.***

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

Раствор устойчив в течение месяца.

***8.4.15 Приготовление рабочего градуировочного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией 0,001 мг/см<sup>3</sup>.***

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

Раствор готовят в день проведения измерений.

***8.5 Построение градуировочного графика***

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с массовой концентрацией от 0,002 до 0,06 мг/дм<sup>3</sup>. 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%.

---

<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора, с массовой концентрацией 0,001 мг/см <sup>3</sup> , помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>
1	0,00	0,0
2	0,02	1,0
3	0,04	2,0
4	0,08	4,0
5	0,20	10,0
6	0,30	15,0
7	0,60	30,0

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

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их массовой концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину массовой концентрации вещества в мг/дм<sup>3</sup>.

#### 8.6 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 табл. 2).

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

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

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

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

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

Значения  $u_{\text{доп}}$  приведены в Приложении А.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1 Устранение мешающих влияний

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

Если мутность фильтрованием не устраняется и поверхностные или сточные воды содержат коллоидные вещества, пробу необходимо осветлить путем коагулирования с гидрооксидом алюминия. Для этого к 100 см<sup>3</sup> пробы прибавляют около 0,5 г активированного угля, 1,0 см<sup>3</sup> 12,5% раствора сульфата алюминия и калия ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) и раствор аммиака до получения pH ~ 5,8. После взбалтывания дают осадку осесть до полного осветления пробы. Фильтруют через сухой плотный фильтр ("синяя лента").

Осветление можно также проводить, взбалтывая 100 см<sup>3</sup> пробы с 2 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> помещают 50 см<sup>3</sup> анализируемой воды (или фильтрата после отделения осадка, или меньший объем, но разбавленный до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой). В отобранном объеме должно содержаться не более 60 мкг NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Прибавляют 1,0 см<sup>3</sup> рас-

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

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

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где:  $C$  - массовая концентрация нитрит-ионов, найденная по графику, мг/дм<sup>3</sup>;

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

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

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:

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

где  $g$  - предел повторяемости, значения которого приведены в Таблице 3

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

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm 0,01 \cdot U \cdot X$ , мг/дм<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:  $X \pm 0,01 \cdot U_s \cdot X$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , 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

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

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

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

$$K = 2\sigma_{I(ТОЕ)}, \quad (9)$$

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

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

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 0,1 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	Оцен- ка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>4</sup> , %	
		(от 0,02 - 0,1) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1 - 3) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	2,2	1,8
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>5</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	А	6	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>5</sup> , $u_{I(ПРЕ)}$ ( $\sigma_{I(ПРЕ)}$ ), %	А	7	5,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	А	8	6
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		10	7
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		20	14
<b>Примечания.</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>4</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>5</sup> 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 дм<sup>3</sup> в небольшом количестве дистиллированной 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.

Срок хранения 1 месяц.

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

100 см<sup>3</sup> основного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

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

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

100 см<sup>3</sup> рабочего раствора (I) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,001 мг нитрит-ионов. Раствор готовят в день проведения измерений.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ  
(РОСПРИРОДНАДЗОР)  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ  
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»  
(ФБУ «ФЦАО»)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
об аттестации методики (метода) измерений  
№ 002/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактива Грисса, предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных и сточных вод.

разработанная ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:43-95 «Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактива Грисса», 2011 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8563-2009.

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 8563-2009. 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. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fscb.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 реактива Грисса  
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 $k = 2$ , %
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 <sup>3</sup>	(св. 0,1 - 3) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	B	2,2	1,8
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r (\sigma_r)$ , %	A	6	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{(пров)} (\sigma_{(пров)})$ , %	A	7	5,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости,	A	8	6
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c (\sigma_R)$ , %		10	7
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{атм.}$ ) при $k = 2$ , %		20	14
<p><b>Примечания.</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.</p>			

<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 № 002/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых,  
поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактива Грисса  
на 2 листах

## 3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности $P = 0,95, \%$	
		(от 0,02 - 0,1) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1 -3) мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$	
		17	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$	
		22	17

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



Т.Н. Попова

<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.