

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

"УТВЕРЖДАЮ"



Заместитель Министра
В.Ф.Костин

Исх. № 100
1995 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2.3-95

**Методика допущена для целей государственного экологического
контроля**

**МОСКВА 1995 г.
(издание 2004 г.)**

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/дм³ в пробах природных и сточных вод фотометрическим методом с применением реактива Грисса

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

Определению мешают мутность и взвешенные вещества. Трехвалентное железо, двухвалентная ртуть, серебро, висмут, трехвалентная сурьма, свинец, трехвалентное золото, хлорплатинаты и метаванадаты мешают определению, так как выпадают в осадок. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители. Определению мешает также окраска воды и трихлорамин, двухвалентная медь занижает результаты вследствие вызываемого ею каталитического распада диазотированной сульфаниловой кислоты. Устранение мешающих влияний выполняется в соответствии с п. 7.4.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

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

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики.

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ _r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %
от 0,02 до 0,05 вкл.	25	7	10
св. 0,05 до 0,09 вкл.	14	5	6
св. 0,09 до 0,20 вкл.	8	2	3
св. 0,2 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 мм⁶⁾.

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 29227⁶⁾.

pH-метры или иономер любого типа.

ГСО с аттестованным содержанием нитрит-иона⁶⁾.

3.2. Вспомогательные устройства и материалы

Сушильный шкаф электрический ОСТ 16.6.801.397.

Колбы КН-2-100-18 ТХС ГОСТ 25336.

Фильтры бумажные безольные 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.

ПНД Ф 14.1:2.3-95 ⁶⁾Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомжалози России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Бром ГОСТ 4109.

Ацетат натрия ГОСТ 199.

Соляная кислота ГОСТ 3118.

Калий гидрокиси (едкое кали) ГОСТ 24363^{а)}

или гидрокиси натрия (едкий натр) ГОСТ 4328.

Порошок цинковый ГОСТ 12601.

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

Калий марганцевокислый ГОСТ 20490.

Аммоний плавиковокислый 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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

относительная влажность $(80 \pm 5)\%$;

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

частота переменного тока (50 ± 1) Гц;

напряжение в сети (220 ± 10) В.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

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

7.2. Отбор и хранение проб воды

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

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

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

Пробы воды, если они не могут быть проанализированы сразу, хранят при температуре 3-4°C не более 24 часов или консервируют добавлением 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ 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 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 гидроокиси алюминия.

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

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

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

7.5. Приготовление растворов для анализа

7.5.1. Вода дистиллированная, не содержащая нитритов.

Воду готовят следующими способами:

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

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

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

500920

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

Смешивают один объем серной кислоты, $d=1,84$ г/см³ 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 см³ дистиллированной воды.

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

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

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

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

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

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

7.5.8. Алюминий гидроксид, суспензия для коагуляции.

125 г сульфата алюминия-калия $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 1 дм³ воды, нагревают до 60°C и постепенно прибавляют 55 см³ 25%-ного раствора аммиака 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, аммиак, нитриты, нитраты.

7.5.9. Ацетат натрия, 2М водный раствор.

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

7.5.10. Сульфаниловая кислота, раствор.

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

7.5.11. *α-нафтиламин, раствор.****Первый вариант*** ^а

^аСмешивают 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. ^а

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 мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промывают 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 см³ 12%-ного раствора уксусной кислоты.

^ап. 7.5.13. "Смешанный реактив по ГОСТ 4517" изымается и, соответственно, меняется нумерация последующих разделов п. 7.5. ^а

7.5.13. *Натрий азотистокислый, основной стандартный раствор.*

0,150 г азотистокислого натрия, высушенного при 105°C, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве 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. Раствор устойчив в течение месяца.

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

100 см³ основного стандартного раствора разбавляют до 1 дм³.

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

7.5.15. Натрий азотистокислый, рабочий раствор (II).

Разбавляют 100 см³ рабочего раствора (I) дистиллированной водой до объема 1 дм³.

1 см³ раствора содержит 0,0010 мг нитрит-ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

7.5.16. Стандартный раствор нитрит-иона.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к ГСО инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 0,0010 мг нитрит-иона. Раствор готовят в день употребления.

7.5.17. Уксусная кислота, 12 %-ный раствор.

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

7.6. Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят 0; 1; 2; ...; 30 см³ стандартного рабочего раствора II или приготовленного из ГСО раствора, разбавляют каждый раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Далее продолжают как при анализе пробы (см. п.8).

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

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

где: D_1 - оптическая плотность раствора;

c_1 - концентрация нитритов в фотометрируемом растворе, мг/дм³.

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

$$D_1 = b \cdot c_1$$

где: D_1 - оптическая плотность раствора;

c_1 - концентрация фотометрируемого раствора, мг/дм³;

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

7.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

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

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

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

σ_{R_n} – 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: $\sigma_{R_n} = 0,84 \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Анализируемую воду нейтрализуют до $\text{pH} = 7$, 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 раствора сульфаниловой кислоты (п. 7.5.10) и тщательно перемешивают. Дают постоять 5 мин, затем приливают 1,0 см³ раствора α -нафтиламина (п. 7.5.11) и 1,0 см³ ацетата натрия (п. 7.5.9) (раствор ацетата натрия добавляется лишь в том случае, если раствор α -нафтиламина готовят с добавлением соляной кислоты) или добавляют 2,0 см³ готового реактива Грисса, смесь перемешивают. Через 40 минут определяют его оптическую плотность при $\lambda=520$ нм. ^Ф

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.

9. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Содержание нитрит-ионов рассчитывают по формуле:

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

ПНД Ф 14.1:2.3-95 ^ФВнесены 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/дм³;

50 - объем, до которого разбавлена проба, в см³;

V - объем пробы, взятой для определения, в см³.

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 P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,02 до 0,05 вкл.	20
св. 0,05 до 0,09 вкл.	14
св. 0,09 до 0,20 вкл.	6
св. 0,20 до 0,60 вкл.	5

ПНД Ф 14.1:2.3-95 ⁴⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

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

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,02 до 0,05 вкл.	28
св. 0,05 до 0,09 вкл.	17
св. 0,09 до 0,20 вкл.	8
св. 0,20 до 0,60 вкл.	7

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

10. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной 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:

$$K_x = \left| X_{cp} - X_{cp} - C_d \right|$$

где X'_ϕ – 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_ϕ – 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

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{л}, X'_\phi}^2 + \Delta_{\text{л}, X_{cp}}^2}$$

где $\Delta_{n, X_{cp}}$, $\Delta_{n, X_{sp}}$ - 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: $\Delta_n = 0.84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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:

$$K_k = \left| C_{cp} - C \right|$$

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 введении 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:

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

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

где Δ – показатель точности методики.

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

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

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

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

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

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

Результат анализа X_{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

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

620219, Екатеринбург,
ГСП-424,
ул. Красноармейская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: panova@nauim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-424, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: panova@nauim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.83.010 / 2004 CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 5.563-96.

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

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

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

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

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.02 до 0.05 вкл.	20	28
св. 0.05 до 0.09 вкл.	14	17
св. 0.09 до 0.20 вкл.	6	8
св. 0.20 до 0.60 вкл.	5	7

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритмы оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

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

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе

И.Е.Добровинский

