

**Научно-производственное объединение
ЗАО «Крисмас+»**

МВИ-07-149-14

**Методика выполнения измерений массовой
концентрации нитрит-ионов
в пробах питьевой и природных вод
фотометрическим методом
на основе тест-комплекта «Нитриты»**

Санкт-Петербург

2015

Методика рассмотрена и одобрена федеральным
государственным унитарным предприятием «Всероссийский
научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И.Менделеева»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового
издания.

Разработчик:

Научно-производственное объединение ЗАО «Крисмас+»

Адрес: 191180, Санкт-Петербург, наб. р. Фонтанки, 102

191119, Санкт-Петербург, ул. Константина Заслонова, 6

Тел.: (812) 575-88-14, 575-54-05, 764-61-42

Факс: (812) 325-34-79 (круглосуточно)

E-mail: info@christmas-plus.ru

Право тиражирования и реализации методики принадлежит
разработчику.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	3
2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.....	3
3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ.....	4
3.1. Средства измерений.....	4
3.2. Вспомогательные устройства	4
3.3. Материалы и реактивы	5
4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	5
5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА.....	5
6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.....	5
7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.....	6
7.1. Приготовление растворов и реактивов	6
7.2. Установление градуировочной характеристики.....	7
8. ОТБОР ПРОБ	9
9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	10
10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	10
11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	11
12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.....	12

Приложение

Устранение мешающих влияний	14
СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений	15
Бюджет неопределенности измерений	17

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нитритов в пробах питьевой и природных вод в диапазоне от 0,040 до 2,0 мг/дм³. Методика предусматривает использование комплектующих и реактивов в составе переносного тест-комплекта «Нитриты» (ТУ 2643-600-82182574-14) и предназначена для применения, как в полевых, так и в лабораторных условиях.

ПДК нитритов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 3,3 мг/дм³.

1. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Относительная расширенная неопределенность измерений по данной методике (при коэффициенте охвата $k = 2$) составляет:

(33,3 – 223·С) % в диапазоне от 0,040 до 0,099 мг/дм³ и

10 % в диапазоне от 0,10 до 2,0 мг/дм³.

Примечание. Значения относительной расширенной неопределенности измерений соответствуют границам относительной суммарной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений аналогичен ГОСТ 4192 и основан на способности первичных ароматических аминов, в частности сульфаниловой кислоты, образовывать в кислой среде с нитритами диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с α -нафтиламином, образует азокраситель красно-фиолетового цвета. Интенсивность окрашивания, измеряемая при длине волны 525 нм, пропорциональна концентрации нитрит-ионов в анализируемой пробе.

Допускается разбавление исходной пробы таким образом, чтобы концентрация нитрит-ионов была в диапазоне от 0,040 до 0,60 мг/дм³. При вычислении результата анализа в этом случае необходимо учитывать коэффициент разбавления.

Определению мешают мутность и окраска воды, устраняемые осветлением пробы гидроокисью алюминия. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители или восстановители.

Мешающее влияние может оказывать значительное количество железа (III), а также меди (II), вызывающей каталитическое разложение азокрасителя, однако при соблюдении условий выполнения измерений, регламентированных методикой, их мешающим влиянием на практике можно пренебречь. Наиболее существенное влияние оказывает активный хлор или хлорамин (более 0,05 мг/дм³). При высокой концентрации нитритов уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением. Устранение мешающих влияний описано в Приложении.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений

Фотоколориметр типа «Экотест-2020», ТУ4215-010-41541647-2005, или фотоэлектроколориметр другого типа (например, «Эксперт-003») или спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность растворов при длине волны 525 нм; кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные ВЛР-200 или аналогичные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью взвешивания в пределах $\pm 0,25$ мг (до 25 г).

Весы лабораторные Advehturer или аналогичные с наибольшим пределом взвешивания 1000 г и допускаемой погрешностью взвешивания в пределах $\pm 0,02$ г.

Колбы мерные 2–50–2, 2–100–2, по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 2–1–2–1, 2–1–2–2, 2–2–2–5, 2–2–2–10 по ГОСТ 29227.

Стандартный образец состава водного раствора нитрит-ионов, например, ГСО 7021-93 (комплект № 7А) с аттестованным значением в интервале (0,95–1,05) г/дм³.

Примечание. Указанные средства измерений необходимы для приготовления растворов и установления градуировочной характеристики в условиях лаборатории.

3.2. Вспомогательные устройства

Фарфоровая ступка с пестиком по ГОСТ 9147.

Шпатель полимерный, Китай.

Капсулы желатиновые твердые №1 (Capsugel), Бельгия.

3.3. Материалы и реактивы

Натрий азотистокислый (нитрит натрия), хч по ГОСТ 4197 (при отсутствии ГСО).

Реактив Грисса, чда по ТУ 6-09-3569-74

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Хлороформ, хч по ТУ 2631-066-44493179-01

Фильтры обеззоленные «синяя лента», «белая лента» по ТУ 6-09-1678.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже, указанной в п. 3.3

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, обученные для проведения данного вида работ и прошедшие инструктаж по правилам техники безопасности.

Оператор должен соблюдать меры предосторожности при работе с химическими реактивами (ГОСТ 12.1.007–76), требования пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004–91). Он должен быть ознакомлен со специфическими свойствами и действием на организм человека вредных веществ (реактив Грисса, содержащий α -нафтиламин), применяемых в данной МВИ.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Измерения выполняются лаборантом, имеющим опыт работы в области аналитической химии (фотоколориметрии), прошедшим проверку знаний по технике безопасности, пожарной безопасности и промышленной санитарии и сдавшим экзамен на право допуска к самостоятельной работе.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

- температура воздуха от 10°C до 35°C ;
- атмосферное давление от 630 до 800 мм. рт. ст.;

- относительная влажность воздуха — в соответствии с Руководством по эксплуатации применяемого фотометра;
- напряжение в сети (220 ± 10);
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- приготовление растворов и реактивов;
- подготовка средств измерений;
- установление градуировочной характеристики.

Примечание. Установление градуировочной характеристики (п. 7.2) проводят в условиях лаборатории.

7.1. Приготовление растворов и реактивов

7.1.1. Предварительная подготовка реактива Грисса

Реактив Грисса растирают в ступке до однородной массы и взвешивают в желатиновые капсулы по ($0,05 \pm 0,02$) г.

7.1.2. Приготовление стандартных растворов

7.1.2.1. Приготовление основного стандартного раствора концентрацией 100 мг/дм³

Вариант 1. Приготовление основного стандартного раствора из ГСО 7021-93 с аттестованным содержанием нитрит-ионов 1,0 г/дм³.

5,0 см³ стандартного раствора из ампулы с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора содержит 0,10 мг нитрит-ионов.

Раствор консервируют 1 см³ хлороформа. Хранят в склянке из темного стекла, в холодильнике. Раствор устойчив в течение месяца.

Вариант 2. Приготовление основного стандартного раствора из натрия азотистокислого.

Навеску ($0,150 \pm 0,001$) г натрия азотистокислого, взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в 200–300 см³ дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора содержит 0,10 мг нитрит-ионов.

Раствор консервируют 1 см³ хлороформа. Хранят в склянке из темного стекла, в холодильнике. Раствор устойчив в течение месяца.

7.1.2.2. Приготовление рабочего стандартного раствора № 1 с концентрацией нитрит-ионов 10 мг/дм³

10,0 см³ основного стандартного раствора (п. 7.1.2.1) с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

В 1 см³ раствора содержится 0,010 мг нитрит-ионов.

Раствор используют свежеприготовленным.

7.1.2.3. Приготовление рабочего стандартного раствора № 2 с концентрацией нитрит-ионов 1 мг/дм³

10,0 см³ рабочего стандартного раствора № 1 (п. 7.1.2.2) с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

В 1 см³ раствора содержится 0,0010 мг нитрит-ионов.

Раствор используют свежеприготовленным.

7.2. Установление градуировочной характеристики

7.2.1. Готовят серию градуировочных растворов. В ряд мерных колб вместимостью 50 см³ с помощью пипеток вместимостью 2, 5 и 10 см³ вносят определенный объем рабочего стандартного раствора согласно таблице 1.

Таблица 1

	Номер градуировочного раствора, <i>i</i>					
	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего стандартного раствора № 1 (п. 7.1.2.2), см ³	—	—	—	1,0	2,0	3,0
Объем рабочего стандартного раствора № 2 (п. 7.1.2.3), см ³	2,0	3,0	5,0	—	—	—
Дистиллированная вода, см ³	до 50					
Масса нитрит-ионов в растворе, мкг	2,0	3,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Массовая концентрация нитрит-ионов в растворе, мг/дм ³	0,040	0,060	0,10	0,20	0,40	0,60

Колбы закрывают пробками и тщательно перемешивают растворы.

Градуировочные растворы хранению не подлежат.

7.2.2. С помощью мерной пипетки в ряд склянок из тест-комплекта помещают по 5,0 см³ каждого градуировочного раствора. В каждую склянку добавляют 0,05 г реактива Грисса, п. 7.1.1 (содержимое одной капсулы), закрывают пробкой и встряхивают до полного растворения реактива Грисса.

Выдерживают растворы в склянках 30 мин для полного развития окраски. Измеряют оптическую плотность растворов на фотокolorиметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны $\lambda = 525$ нм относительно холостой пробы.

Для приготовления холостой пробы в склянку вносят 5,0 см³ дистиллированной воды, добавляют 0,05 г реактива Грисса, п. 7.1.1 (содержимое одной капсулы), закрывают пробкой и встряхивают до полного растворения, выдерживают 30 мин перед фотометрированием.

7.2.3 Операции по п. 7.2.2. повторяют дважды, получают два значения оптической плотности для каждого градуировочного раствора и вычисляют среднее.

7.2.4. Всего готовят и обрабатывают (в разные дни) три серии градуировочных растворов, каждая серия включает холостую пробу и шесть растворов с массовой концентрацией нитрит-ионов в диапазоне от 0,04 до 0,6 мг/дм³ (табл. 1).

7.2.5. Полученные значения оптической плотности используют для установления градуировочной характеристики, предварительно проверив их приемлемость. Для каждого i -го градуировочного раствора сравнивают максимальное и минимальное значения оптической плотности, полученные в трех сериях растворов, проверяя выполнение условия:

$$D_{i\max} - D_{i\min} \cdot 100 \leq Q_D \quad (1)$$

где $D_{i\max}$ — максимальное значение оптической плотности i -го градуировочного раствора;

$D_{i\min}$ — минимальное значение оптической плотности i -го градуировочного раствора;

$Q_D = 0,028$ — норматив ($P = 0,95$).

При несоблюдении условия (1) для градуировочного раствора i заново готовят раствор заданной концентрации по табл. 1 и, следуя п. 7.2.2, получают соответствующие значения оптической плотности D_i , проверяют их приемлемость.

7.2.5. Градуировочную характеристику аппроксимируют линейной зависимостью

$$D = aC + b, \quad (2)$$

где D — оптическая плотность раствора;

C — массовая концентрация нитрит-ионов в растворе, мг/дм³;
 a и b — градуировочные коэффициенты, определяемые по значениям C (последняя строка в табл.1) и экспериментальным значениям D , полученным для трех серий градуировочных растворов.

Коэффициенты a и b находят с помощью программного обеспечения, прилагаемого к фотоколориметру «Экотест-2020», или с помощью иной подходящей компьютерной программы обработки данных, реализующей метод наименьших квадратов.

7.2.6. Проводят проверку приемлемости градуировочной характеристики путем ее визуального анализа и оценки коэффициента определения R^2 , который вычисляется с помощью программного обеспечения. Градуировочную характеристику считают приемлемой, если

$$R^2 \geq 0,990 \quad (3)$$

7.2.7. Градуировочную зависимость устанавливают заново после ремонта фотоколориметра, при смене партий реактивов, после длительных перерывов в работе, а также после неудовлетворительных результатов контроля по п. 11.1

8. ОТБОР ПРОБ

8.1. Отбор проб воды проводят с учетом требований ГОСТ Р 51592-2000.

8.2. Пробы воды отбирают в чистые стеклянные или полимерные бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой, с плотно

закрывающимися пробками, обеспечивающими герметичность. Объем отобранной пробы должен быть не менее 100 см³. Пробы, содержащие взвеси твердых частиц, предварительно фильтруют через бумажные фильтры «синяя лента», промытые дистиллированной водой.

8.3. Пробы анализируют в течение 2-х часов (нитриты являются весьма неустойчивым соединением) с момента отбора. Если такой возможности нет, то пробу хранят не более 24 часов при температуре (3-4) °С или консервируют добавлением 2-4 см³ хлороформа на 1,0 дм³ воды. Анализ проводят не позднее, чем через 2 суток.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Это сокращённая (ознакомительная) версия.

Полную версию методики можно приобрести на официальном сайте группы компаний «Крисмас»:

https://christmas-plus.ru/catalog/dokumentatsiya/metodiki_izmereniy/metodiki_izmereniy_zao_krismas/

За дополнительной информацией обращайтесь:

+7 (800) 302-92-25 (звонок по России бесплатный)

+7 (812) 575-54-07

+7 (812) 575-50-81

+7 (812) 575-55-43

+7 (812) 575-57-91

E-mail: info@christmas-plus.ru

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Массовую концентрацию нитрит-ионов C , мг/дм³, для каждого из двух параллельных определений вычисляют по формуле:

$$C = \frac{D - b}{a}, \quad (4)$$

где D — оптическая плотность раствора (п. 9.1);

a и b — градуировочные коэффициенты, (п. 7.2.5);

Примечание. Вычисления проводят с помощью программного обеспечения, прилагаемого к фотометру «Экотест-2020».

10.2. Если концентрация нитрит-ионов, вычисленная по уравнению (4), превышает 0,60 мг/дм³, пробу разбавляют так, чтобы

концентрация была в диапазоне от 0,040 до 0,60 мг/дм³, и вновь выполняют операции по п.п. 9.1, 9.2 и 10.1. Разбавление выполняют с помощью пипетки в мерной колбе вместимостью 50 см³ и фиксируют коэффициент разбавления.

10.3. Проверяют приемлемость результатов параллельных определений, проверяя выполнение условия:

$$|C_1 - C_2| \cdot 100 \leq r, \quad (5)$$

где C_1 и C_2 — результаты первого и второго определений, мг/дм³;
 $r = 0,012$ мг/дм³ — норматив ($P = 0,95$).

При невыполнении условия (5) операции по п.п. 9.1, 9.2 и 10.1 повторяют. При выполнении условия (5) переходят к п. 11.1.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений:

$$C_{cp} = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (6)$$

11.2 Результаты измерений в полном формате представляют в виде

$$(k \times C_{cp} \pm U) \text{ мг/дм}^3, \quad (7)$$

где k — коэффициент разбавления пробы;
 U — расширенная неопределенность измерений, равная:
(33,3 – 223· C_{cp}) % в диапазоне от 0,040 до 0,099 мг/дм³ и
10 % в диапазоне от 0,10 до 2,0 мг/дм³.

11.3 Результаты измерений округляют по следующим правилам:

- до трех цифр после запятой в диапазоне от 0,040 до 0,099 мг/дм³;
- до двух цифр после запятой в диапазоне св. 0,10 до 0,99 мг/дм³;
- до одной цифры после запятой в диапазоне от 1,0 до 2,0 мг/дм³.

12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Контроль градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику проверяют не реже 1 раза в квартал.

Образцами для контроля служат два раствора — с массовой концентрацией нитрит-ионов 0,060 и 0,60 мг/дм³ (растворы 2 и 6 в табл. 1), соответственно. Контрольные растворы готовят аналогично градуировочным в соответствии с п. 7.2.1.

Выполняют операции по п. 9.1, 9.2 и находят массовую концентрацию нитрит-ионов в каждом из контрольных растворов.

Результат контроля считают положительным, если выполняется условие

$$\frac{|C_n - C_{пр}|}{C_{пр}} \times 100 \leq K_{ГХ}, \quad (8)$$

где: C_n — массовая концентрация нитрит-ионов в контрольном растворе — найденное значение, мг/дм³;

$C_{пр}$ — массовая концентрация нитрит-ионов в контрольном растворе — приписанное (табличное) значение, равное, соответственно, 0,060 и 0,60 мг/дм³;

$K_{ГХ}$ — норматив контроля, равный:

— 15 % для раствора 2 и

— 5 % для раствора 6.

При невыполнении условия (7) градуировочную характеристику устанавливают заново.

12.2. Контроль правильности измерений методом добавок

Контроль проводят с целью оценки пригодности методики для анализа ранее неисследованных типов вод, а также при возникновении сомнения в результатах анализа ввиду возможного наличия в пробе мешающих компонентов.

Пробу воды, поступившую на анализ, с содержанием нитрит-ионов не менее 0,10 мг/дм³, делят на две части. Одну часть анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа $C_{пр}$. Во вторую часть вводят добавку — стандартный раствор с массовой концентрацией нитрит-ионов C_0 (мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 50 см³ с помощью пипетки вносят определенный объем V_d стандартного раствора № 1 или № 2 (пп. 7.1.2.2, 7.1.2.3) и доводят объем пробой анализируемой воды до метки. Объем добавки (V_d) и ее концентрация (C_d) должны быть такими, чтобы концентрация нитрит-ионов в исходной пробе примерно удвоилась.

Пробу с добавкой анализируют в соответствии с методикой и получают результат C_{np+d} . Анализ исходной пробы и пробы с добавкой проводит один и тот же оператор в сходных условиях.

Результат проверки считают положительным, если выполняется соотношение

$$0.9 \leq \left| \frac{C_{np+d} - C_{np}}{DC_d} \right| \leq 1.1, \quad (9)$$

где C_{np+d} — результат анализа пробы с добавкой, мг/дм³;
 C_{np} — результат анализа исходной пробы, мг/дм³;

$DC_d = \frac{V_d \times C_d}{50}$ — изменение концентрации нитрит-ионов в

пробе воды, вызванное внесением добавки, мг/дм³; в этой формуле: V_d — объем добавки, см³; C_d — концентрация нитрит-ионов в добавке, мкг/см³; 50 — объем мерной колбы, см³.

Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние взвешенных веществ, мутности и окраски частично устраняют фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». Если мутность фильтрованием не устраняется, то пробу осветляют путем коагулирования с 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 ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) и раствор аммиака до получения pH -5,8. После взбалтывания дают осадку осесть до полного осветления пробы, фильтруют через фильтр «синяя лента».

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http:// www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru,
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 558/242–(01.00250-2008)–2014

Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом, разработанная ЗАО "Крисмас+" (191180, Санкт-Петербург, наб. Фонтанки, 102) и регламентированная в документе МВИ-07-149-14 "Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе тест-комплекта "Нитриты", Санкт-Петербург, 2014 (9 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства: 28 августа 2014 г.

Директор



Н. И. Ханов

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевой и природных вод: от 0,040 до 2,0 мг/дм³.

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$) составляет:

(33,6 – 215 · C) % в диапазоне от 0,040 до 0,099 мг/дм³ и

10 % в диапазоне от 0,10 до 2,0 мг/дм³.

Примечания:

1. Значения относительной расширенной неопределенности измерений соответствуют границам относительной суммарной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.
2. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к свидетельству.
3. Метрологические характеристики методики соответствуют требованиям ГОСТ 27384–2002 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств".

НОРМАТИВЫ

Наименование операции	№ пункта в документе на методику	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости значений оптической плотности растворов в трех сериях измерений при установлении ГХ	7.2.4	Размах значений оптической плотности в ряду из трех измерений	$Q_D = 0,028$ ($P = 0,95$)
Проверка приемлемости результатов параллельных определений	10.3	Модуль разности результатов двух параллельных определений	$r = 0,012$ мг/дм ³ ($P = 0,95$)
Контроль градуировочной характеристики	12.1	Модуль относительного отклонения результата измерений массовой концентрации нитрит-ионов в контрольном растворе от приписанного значения	$K_{ГХ} = 15$ % для раствора 2, $K_{ГХ} = 5$ % для раствора 6
Контроль правильности измерений методом добавок	12.2	По формуле (9) в документе на методику	

Ведущий специалист



Р. Л. Кадис

Руководитель научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений



Л. А. Конопелько

Бюджет неопределенности измерений

массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевой и природных вод
фотометрическим методом на основе тест-комплекта «Нитриты»

Уравнение измерений:

$$C = \frac{D-b}{a} \cdot k \cdot f_T \cdot f_{МК}$$

где: C – массовая концентрация нитрит-ионов, мг/дм³;

D – оптическая плотность раствора, е.о.п.;

a и b – градуировочные коэффициенты;

k – коэффициент разбавления;

$f_T, f_{МК}$ – поправочные множители, учитывающие влияние таких факторов, как температура и мешающие компоненты. Числовые значения f_T и $f_{МК}$ принимаются равными единице, но они вносят вклад в суммарную неопределенность измерений.

Относительная расширенная неопределенность измерений U , %:

$$U = k u_c$$

u_c – относительная суммарная стандартная неопределенность, %;

$k = 2$ – коэффициент охвата.

Относительная суммарная стандартная неопределенность u_c включает следующие составляющие:

$$u_c = \sqrt{s^2 + u_{ГХ}^2 + u_{ГР}^2 + u_k^2 + u_T^2 + u_{МК}^2}$$

s – относительное стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости, %;

$u_{ГХ}$ – относительная неопределенность, связанная с установлением градуировочной характеристики (значений коэффициентов a и b), %;

$u_{ГР}$ – относительная неопределенность в концентрации градуировочных растворов, %;

u_k – относительная неопределенность в значении коэффициента разбавления, %;

u_T – относительная неопределенность, связанная с влиянием температуры, %;

$u_{МК}$ – относительная неопределенность, связанная с наличием в пробе мешающих компонентов, %.

Относительная неопределенность в концентрации градуировочных растворов включает следующие составляющие:

$$u_{ГР} = \sqrt{u_{CO}^2 + u_{CP}^2 + u_{ГС}^2}$$

u_{CO} – неопределенность, связанная с значением стандартного образца, %;

u_{CP} – неопределенность, связанная с приготовлением стандартных растворов, %;

$u_{ГС}$ – неопределенность, связанная с приготовлением серии градуировочных растворов (градуировочной серии), %.

Источник неопределенности	Относительная стандартная неопределенность (вклад), %				
	Концентрация нитрит-ионов C , мг/дм ³				
	0,04	0,10	0,30	1,0	2,0
1. Случайный разброс ¹ , s	6,9	2,8	0,9	0,28	0,14
2. Установление градуировочной характеристики ² , $u_{ГХ}$	9,5	3,3	1,0	0,6	0,3
3. Концентрация градуировочных растворов, $u_{ГР}$ – значение стандартного образца ³ , $u_{СО}$ – приготовление стандартных растворов ⁴ , $u_{СР}$ – приготовление серии градуировочных растворов ⁴ , $u_{ГС}$	2,9 0,4 0,4				
4. Разбавление пробы ⁴ , u_k	0,4				
5. Температура окружающего воздуха ⁵ , u_T	1,5				
6. Мешающие компоненты, $u_{МК}$	3				
Относительная суммарная стандартная неопределенность u, %	12,6	6,2	4,7	4,5	4,5
Относительная расширенная неопределенность ($k = 2$) U, %	25,2	12,4	9,4	9,0	9,0
принято	33,6 – 215·C		10		

Примечания:

1. Случайный разброс выражен в виде стандартного отклонения среднего из двух параллельных определений, отнесенного к значению концентрации в нескольких точках диапазона измерений.
2. Оценка неопределенности получена по данным градуировочного эксперимента, состоящего из трех опытов, проведенных в разные дни. Стандартная неопределенность

$$u_{ГХ} = \frac{s_0}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

вычислена в нескольких точках диапазона измерений исходя из

остаточного стандартного отклонения $s_0 = 0,0077$, наклона $b = 0,656$ дм³/мг и общего числа градуировочных точек $n = 18$ и отнесена к соответствующему значению концентрации. Для концентраций 1,0 и 2,0 мг/дм³, находящихся вне диапазона градуировки, неопределенность принята равной значению $u_{ГХ}$ в крайней точке диапазона градуировки, 0,6 мг/дм³, и отнесена к соответствующему значению концентрации.

3. Оценка неопределенности $u_{СО}$ (по типу В) получена исходя из интервала аттестованных значений ГСО 7021-93 (от 0,95 до 1,05 мг/дм³) в предположении равномерного распределения вероятности внутри интервала.
4. Оценки неопределенности $u_{СР}$, $u_{ГС}$ и u_k (по типу В) получены исходя из пределов допускаемой погрешности мерной посуды, используемой при соответствующих операциях приготовления растворов и разбавления проб, в предположении треугольного распределения вероятности внутри этих пределов.
5. Оценка неопределенности u_T (по типу В) получена из эксперимента по влиянию температуры на градуировочную характеристику в диапазоне от 10 °С до 35 °С. Распределение температуры по диапазону предполагается равномерным.

6. Для неопределенности u_{MK} принята экспертная оценка 3 %.

Ведущий специалист



Р. Л. Кадис

