

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ****КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД****МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРИТ-ИОНОВ В
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА****ПНД Ф 14.1:2.3-95****МЕТОДИКА ДОПУЩЕНА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГОСУДАРСТВЕННОГО
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ****МОСКВА 1995 г.
(издание 2004 г.)**

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, приведённых в таблице 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 _г , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _в , % |
|--|--|--|--|
| от 0,02 до 0,05 вкл. | 25 | 7 | 10 |
| св. 0,05 до 0,09 вкл. | 14 | 5 | 6 |
| св. 0,09 до 0,20 вкл. | 8 | 2 | 3 |
| св. 0,2 до 0,60 вкл. | 6 | 1,8 | 2,5 |

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм.

Кюветы с длиной поглощающего слоя 10 или 20 мм^{G)}.

Весы лабораторные общего назначения 2 кл. точности ГОСТ 24104.

Колбы мерные, наливные 2-50-2

2-100-2

2-1000-2 ГОСТ 1770.

Пипетки 4(5)-2-1

4(5)-2-2

6(7)-2-5

6(7)-2-10

3-2-1

3-2-5

3-2-10 ГОСТ 29227^{G)}.

pH-метры или иономер любого типа.

ГСО с аттестованным содержанием нитрит-иона^{G)}.

3.2. Вспомогательные устройства и материалы

Сушильный шкаф электрический ОСТ 16.6.801.397.

Колбы КН-2-100-18ТХС ГОСТ 25336.

Фильтры бумажные беззольные ТУ 6-09-1678.

3.3. Реактивы

Натрий азотистокислый ГОСТ 4197.

Сульфаниловая кислота ГОСТ 5821.

α -нафтиламин (1-нафтиламин) ГОСТ 8827.

α -нафтиламин гидрохлорид ТУ 6-09-07-661.

Активированный уголь.

Квасцы алюмокалиевые (алюминий калий сернокислый) ГОСТ 4329.

Кислота уксусная ледяная ГОСТ 6175.

Реактив Грисса ТУ 6-09-3569.

Серная кислота ГОСТ 4204.



Бром ГОСТ 4109.
Ацетат натрия ГОСТ 199.
Соляная кислота ГОСТ 3118.
Калий гидроксид (едкое кали) ГОСТ 24363^G или гидроксид натрия (едкий натр) ГОСТ 4328.
Порошок цинковый ГОСТ 12601.
Марганец сернокислый, 5-водный ТУ 6-09-4007.
Калий марганцевокислый ГОСТ 20490.
Аммоний щавелевокислый 1-водный ГОСТ 5712.
Алюминий оксид 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 ± 5) °С;
относительная влажность (80 ± 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

Бутыли 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».^G

Пробы воды (объем не менее 500 см³) 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 °С 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) · 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.

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

Смешивают один объем серной кислоты, $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ с тремя объемами воды, приливая кислоту к воде.

7.5.4. Тетрагидрат сульфата марганца, 48 %-ный раствор.

48 г соли тетрагидрата сульфата марганца растворяют в 52 см³ дистиллированной воды.

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

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

7.5.6. Аммоний щавелевокислый, 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 °С.

**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 °С 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 бидистиллированной 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*

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 мути раствор фильтруют через хлопчатобумажную ткань, промытую дистиллированной водой. Раствор сохраняется 2 - 3 месяца.

7.5.12. Реактив Грисса, 10 %-ный раствор.

10 г реактива Грисса, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 см³ 12 %-ного раствора уксусной кислоты.

⁶⁾ п. 7.5 .13. «Смешанный реактив по ГОСТ 4517» изымается и, соответственно, меняется нумерация последующих разделов п. 7.5.⁶⁾

7.5.13. Натрий азотистокислый, основной стандартный раствор.

0,150 г азотистокислого натрия, высушенного при 105 °С, 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 характеристика

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:

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

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

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

$\sigma_{\text{вн}}$ - 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: $\sigma_{\text{вн}} = 0,84\sigma_{\text{кр}}$ 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 pH = 7, и, если появится осадок или муть, фильтруют через мембранный фильтр № 1 (разбавление учитывают при расчете результата определения).

⁶⁾ 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 □-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.^{G)}

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:

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

где: C - 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:

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

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 допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % |
|--|---|
| от 0,02 до 0,05 вкл. | 20 |
| св. 0,05 до 0,09 вкл. | 14 |
| св. 0,09 до 0,20 вкл. | 6 |
| св. 0,20 до 0,60 вкл. | 5 |

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

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

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности $P = 0,95$

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

10.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |X'_{\phi} - X_{\phi} - C_{\alpha}|$$

где X'_{cp} - результат анализа массовой концентрации нитрит-ионов в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.

X_{cp} - результат анализа массовой концентрации нитрит-ионов в исходной пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{л.}x_{\phi}}^2 + \Delta_{\text{л.}x_{\text{ис}}}^2},$$

где $\Delta_{\text{л.}x_{\phi}}$, $\Delta_{\text{л.}x_{\text{ис}}}$ - 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: $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta$, 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:

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

где C_{cp} - результат анализа массовой концентрации нитрит-ионов в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{\text{л}},$$



где $\pm\Delta_l$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_l = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \tag{3}$$

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: $X_{cp} \pm \Delta_l$, $P = 0,95$, при условии $\Delta_l < \Delta$, где

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

$\pm\Delta_l$ - 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. | | |

СОДЕРЖАНИЕ

1. Принцип метода
2. Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы
 - 3.1. Средства измерений
 - 3.2. Вспомогательные устройства и материалы
 - 3.3. Реактивы



4. Условия безопасного проведения работ
 5. Требования к квалификации операторов
 6. Условия выполнения измерений
 7. Подготовка к выполнению измерений
 - 7.1. Подготовка посуды для отбора проб
 - 7.2. Отбор и хранение проб воды
 - 7.3. Подготовка прибора к работе
 - 7.4. Устранение мешающих влияний
 - 7.5. Приготовление растворов для анализа
 - 7.6. Построение калибровочного графика
 - 7.7. Контроль стабильности градуировочной характеристика
 8. Выполнение измерений
 9. Вычисление результатов измерения
 10. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории. 8
 - 10.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок
 - 10.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля
 11. Оформление результатов анализа
- Приложение. Форма записи результатов анализа