

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



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

000970

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

№ 736/206-(01.00250)-2015

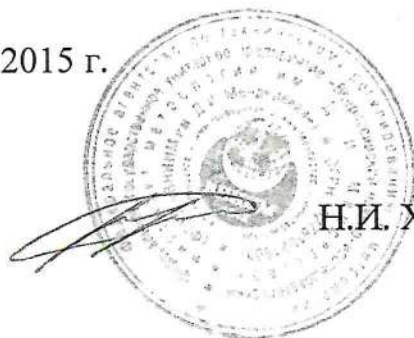
Методика измерений массовой концентрации паров азотной кислоты в газовых смесях  $\text{HNO}_3/\text{N}_2$  методом жидкостной абсорбции и капиллярного электрофореза, разработанная ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (190005, г. Санкт – Петербург, Московский пр., д. 19) и регламентированная в документе МИ 242-11-2015 «Методика измерений массовой концентрации паров азотной кислоты в смесях с азотом методом капиллярного электрофореза» (г. Санкт - Петербург, 2015 г., 20 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 25.12.2015 г.

Директор ФГУП  
«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Н.И. Ханов

ПРИЛОЖЕНИЕ  
к свидетельству об аттестации № 736/206-(01.00250)-2015 от 25.12.2015 г.  
(на 5 листах)

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации паров азотной кислоты в  
смесях с азотом

*1 Методика расчёта неопределённости измерений*

Расчет неопределенности измерений проводился в соответствии с [1] на основе математической модели измерений массовой концентрации паров азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) в парогазовых смесях  $\text{HNO}_3/\text{N}_2$  методом капиллярного электрофореза [см. формулы (1), (2), (3)],  $\text{мг/м}^3$ :

$$X_{\text{HNO}_3} = \frac{C_{\text{NO}_3} \cdot K_p \cdot V_n \cdot 1,0163}{V_0} \quad (1)$$

$$C_{\text{NO}_3} = \frac{C_{\text{NO}_31} + C_{\text{NO}_32}}{2} \quad (2)$$

$$V_0 = \frac{V_t \times 273 \times P}{(273 + t^0) \times 101,3} \quad (3)$$

где  $C_{\text{NO}_3}$  - массовая концентрация нитрат-ионов в аналитической пробе (поглотительном растворе) (п. 11 методики измерений),  $\text{мг/дм}^3$ ;

$K_p$ - коэффициент разбавления раствора (п. 11 Методики измерений);

$V_n$  - общий объем поглотительного раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  - объем отобранной парогазовой смеси, приведенный к нормальным условиям (температура  $20^0\text{C}$  ( $273\text{ K}$ ) и давление  $101,3\text{ кПа}$ ),  $\text{дм}^3$ ;

$1,0163$  – коэффициент пересчета массовой концентрации нитрат-иона на азотную кислоту;

$V_t$ - объем отобранной парогазовой смеси, измеренный по показаниям счетчика газового барабанного, при температуре  $t$  и давлении  $P$ ,  $\text{дм}^3$ ;

$t$  - температура окружающего воздуха, измеренная при отборе пробы,  $^0\text{C}$ ;

$P$  - атмосферное давление, измеренное при отборе пробы,  $\text{кПа}$ .

Относительную суммарную стандартную неопределённость измерений вычисляли по формуле (4):

$$u_c = \sqrt{u_{C_{\text{NO}_3}}^2 + u_{K_p}^2 + u_{V_n}^2 + u_{V_0}^2} \quad (4)$$

где  $u_{C_{\text{NO}_3}}$  - относительная стандартная неопределенность, связанная с измерением массовой концентрации нитрат-ионов в аналитической пробе (поглотительном растворе), %;

$u_{K_p}$  - относительная стандартная неопределенность, связанная с разбавлением аналитической пробы, %;

$u_{Vn}$  - относительная стандартная неопределенность, связанная с измерением общего объема аналитической пробы, %;

$u_{Vo}$  - относительная стандартная неопределенность, связанная с приведением объема отобранной парогазовой смеси к нормальным условиям, %.

#### Примечания

1. Неопределенность, связанная с коэффициентом пересчета не включена в формулу (4) в связи с незначимостью.

2. Неопределенность, обусловленная нестабильностью смеси, признана незначимой на основании протокола измерений № 761/15 от 22.12.2015 г., представленного химико-аналитическим центром «Арбитраж».

Относительную расширенную неопределенность измерений ( $U$ , %) вычисляли по формуле (5):

$$(5) \quad U = k \cdot u_c,$$

где  $k$  – коэффициент охвата (принимался равным 2 для уровня доверия  $P=0,95$ )

#### 2. Оценивание $u_{C_{NO_3}}$

$$u_{C_{NO_3}} = \sqrt{u_{rc}^2 + u_{ГХ}^2} = \sqrt{u_{rc}^2 + [u_{ГР}^2 + u_{ГС}^2]}, \quad (6)$$

где  $u_{rc}$  – относительная стандартная неопределенность, связанная со стандартным отклонением результата измерений в условиях повторяемости, %;

$u_{ГХ}$  – относительная стандартная неопределенность, связанная со стабильностью градуировочной характеристики, % , включающая две составляющие: связанную с градуировочными растворами ( $u_{ГР}$ ), построением и возможной нестабильностью градуировочной характеристики ( $u_{ГС}$ ).

$$u_{rc} = \frac{r_c}{\sqrt{2} \cdot 2,8} \quad (7)$$

где  $r_c$  – норматив сходимости результатов параллельных определений, %;

$$r_c = 15 \%$$

$$u_{ГР} = \sqrt{u_{ГСО}^2 + 2u_{Vmn}^2 + 2u_{VK}^2}, \quad (8)$$

где  $u_{ГСО}$  - относительная стандартная неопределенность аттестованного значения ГСО нитрат-иона, %.

$$u_{ГСО} = 1 \%$$

$u_{Vmn}$  - относительная стандартная неопределенность измерения объема аликвоты раствора пипеткой, %.

$$u_{Vmn} = \frac{\Delta_{mn}}{\sqrt{3} \cdot V_{mn}} \cdot 100 \quad (9)$$

где  $\Delta_m$  – предел погрешности вместимости пипетки, см;  
 $V_m$  – вместимость пипетки, см<sup>3</sup>.

Для пипетки номинальной вместимостью 5 см<sup>3</sup>  $u_{vm} = 0,6 \%$ .

$u_{VK1}$  – относительная стандартная неопределённость измерения объёма раствора колбой, %.

$$u_{VK1} = \frac{\Delta_{K1}}{\sqrt{6} \cdot V_{K1}} \cdot 100, \quad (10)$$

где  $\Delta_{K1}$  – предел погрешности вместимости мерной колбы, см;  
 $V_{K1}$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Для мерной колбы номинальной вместимостью 50 см<sup>3</sup>  $u_{VK1} = 0,1 \%$ .

$$u_{ГС} = \frac{G}{3}, \quad (11)$$

где  $G$  – норматив относительного отклонения массовой концентрации нитрат-иона в каждой точке градуировочной характеристики от заданного значения при контроле стабильности, %.

$$G = 7 \%$$

### 3 Оценивание $u_{Kp}$

$$u_{Kp} = \sqrt{u_{VK2}^2 + u_{VA}^2}, \quad (12)$$

где  $u_{VK2}$  – относительная стандартная неопределённость объёма раствора, измеряемого мерной колбой, %;

$u_{VA}$  – относительная стандартная неопределённость, связанная с измерением объёма аликвоты поглотительного раствора, %.

$$u_{VK2} = \frac{\Delta_{K2}}{\sqrt{6} \cdot V_{K2}} \cdot 100, \quad (13)$$

где  $\Delta_{K2}$  – предел погрешности вместимости мерной колбы, см;  
 $V_{K2}$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Для мерной колбы номинальной вместимостью 50 см<sup>3</sup>  $u_{VK} = 0,1 \%$ ; для мерной колбы номинальной вместимостью 100 см<sup>3</sup>  $u_{VK} = 0,08 \%$ .

$$u_{VA} = \frac{\Delta_A}{\sqrt{3} \cdot V_A} \cdot 100, \quad (14)$$

где  $\Delta_A$  – предел погрешности микродозатора жидкости, см<sup>3</sup> ( $\Delta_A = 5 \%$ );

$V_A$  – объем аликвоты, см<sup>3</sup>.

#### 4 Оценивание $u_{Vn}$

$$u_{Vn} = \frac{\Delta_A}{\sqrt{3} \cdot V_A} \cdot 100 \quad (15)$$

где  $\Delta_A$  – предел погрешности дозатора жидкости, используемого для заполнения поглотительных приборов, см<sup>3</sup>;

$V_A$  – объем аликвоты, см<sup>3</sup>

$V_A = 5,0$  см<sup>3</sup> (п. 8,6 Методики измерений)

#### 5 Оценивание $u_{V_0}$

$$u_{V_0} = \sqrt{u_V^2 + u_P^2 + \frac{u_t^{abc^2}}{(273 + t)^2} \cdot 100^2}, \quad (16)$$

где  $u_V$  - относительная стандартная неопределенность, связанная с измерением объема паровоздушной пробы при помощи счетчика газового барабанного, %

$u_V = 1$  % (ТУ 25-04-2261-75);

$u_P$  – относительная стандартная неопределенность, связанная с измерением атмосферного давления барометром anerоидом, %

$u_P = 1,5$  % (ГОСТ 23696-79);

$t$  – температура окружающего воздуха в момент отбора пробы парогазовой смеси, °С;

$u_t^{abc}$  – абсолютная стандартная неопределенность, связанная с измерением температуры окружающей среды, °С.

$$u_t^{abc} = \frac{\Delta_t}{\sqrt{3}}, \quad (17)$$

где  $\Delta_t$  - предел погрешности термометра, °С;  
 $\Delta_t \leq 0,5$  °С.

7 Результаты расчета неопределенности измерений

Результаты расчета неопределенности измерений приведены в таблице.

Таблица. Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации паров  $\text{HNO}_3$  в парогазовых смесях  $\text{HNO}_3/\text{N}_2$ .

№ 1 п/п	Источник неопределенности (обозначение вклада)	Тип оценки	Стандартная неопределенность, %		
1	Измерение массовой концентрации нитрат-ионов в аналитической пробе (поглотительном растворе), $u_{C_{\text{NO}_3}}$	$u_{rc}$	A	3,8	4,6
		$u_{ГР}$	B	1,3	
		$u_{ГС}$	B	2,3	
2	Разбавление аналитической пробы, $u_{кр}$	$u_{VK}$	B	0,08	0,30
		$u_{VA}$	B	0,29	
3	Измерение общего объема аналитической пробы, $u_{Vn}$	B	0,29		
4	Приведение объема отобранной газовой смеси к нормальным условиям, $u_{V_0}$	$u_{\gamma}$	B	1,0	1,8
		$u_{\rho}$	B	1,5	
		$u_t^{abc}$	B	0,29	
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c$			5,01		
Относительная расширенная неопределенность ( $k=2$ ), $U$			10,02		
<b>Принято <math>U = 10\%</math></b>					

Использованные нормативные документы:

1. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. – 2000, Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК – Перевод с англ. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002.

2. Протокол аккредитованного испытательного центра «Арбитраж» № 761/15 от 22.12.2015 г., (результаты эксперимента, подтверждающие стабильность парогазовой смеси  $\text{HNO}_3/\text{N}_2$  в течение 4-х часов с момента получения смеси).

Руководитель НИО 206



А.Н. Пронин