

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

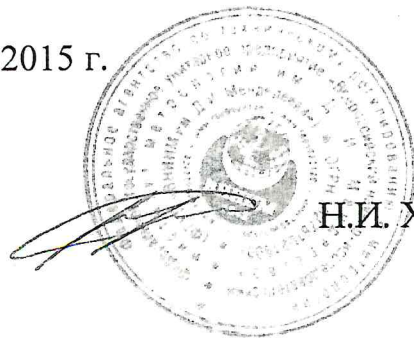
Методика измерений массовой концентрации паров азотной кислоты в газовых смесях HNO_3/N_2 методом жидкостной абсорбции и капиллярного электрофореза, разработанная ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (190005, г. Санкт – Петербург, Московский пр., д. 19) и регламентированная в документе МИ 242-11-2015 «Методика 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 (HNO_3) в парогазовых смесях HNO_3/N_2 методом капиллярного электрофореза [см. формулы (1), (2), (3)], $\text{мг}/\text{м}^3$:

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

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

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

где C_{NO_3} - массовая концентрация нитрат-ионов в аналитической пробе (поглотительном растворе) (п. 11 методики измерений), $\text{мг}/\text{дм}^3$;

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

V_n - общий объем поглотительного раствора, см^3 ;

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

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

P - атмосферное давление, измеренное при отборе пробы, 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 $u_{C_{NO3}}$

$$u_{C_{NO3}} = \sqrt{u_{rc}^2 + u_{ГХ}^2} = \sqrt{u_{rc}^2 + [u_{ГР}^2 + u_{ГС}^2]}, \quad (6)$$

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 Δ_m – предел погрешности вместимости пипетки, см;

V_m – вместимость пипетки, см³.

Для пипетки номинальной вместимостью 5 см³ $u_{V_m} = 0,6 \%$.

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

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

где Δ_{K1} – предел погрешности вместимости мерной колбы, см;

V_{K1} – вместимость мерной колбы, см³.

Для мерной колбы номинальной вместимостью 50 см³ $u_{VK1} = 0,1 \%$.

$$u_{ГС} = \frac{G}{3}, \quad (11)$$

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 Δ_{K2} – предел погрешности вместимости мерной колбы, см;

V_{K2} – вместимость мерной колбы, см³.

Для мерной колбы номинальной вместимостью 50 см³ $u_{VK} = 0,1 \%$; для мерной колбы номинальной вместимостью 100 см³ $u_{VK} = 0,08 \%$.

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

где Δ_A – предел погрешности микродозатора жидкости, см³ ($\Delta_A = 5 \%$);

V_A – объем аликвоты, см³.

4 Оценивание u_{Vn}

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

где Δ_A – предел погрешности дозатора жидкости, используемого для заполнения поглотительных приборов, см³;

V_A – объем аликвоты, см³

$V_A = 5,0$ см³ (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 Δ_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 HNO_3 в парогазовых смесях HNO_3/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_{Vo}	u_V	B	1,0	1,8
		u_P	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		
Принято U = 10 %					

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 HNO_3/N_2 в течение 4-х часов с момента получения смеси).

Руководитель НИО 206



А.Н. Пронин