

ОТЧЕТ
по оценке неопределенности результатов измерений

Методика анализа (Шифр)	ПНД Ф 14.1:2:3.100-97
Наименование	Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом
Диапазон измерений	4 до 2000 мг/дм ³

Входная информация по лабораторной пробе (контрольному образцу)	
Шифр (лабораторный номер):	55.4
Наименование:	вода сточная

Основное выражение (математическая формула) для измеряемой величины:	
$X = \frac{8,0 \cdot (V_{\text{мх}} - V_{\text{м}}) \cdot C_{\text{м}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}} \qquad C_{\text{м}} = \frac{C_6 \cdot V_6}{V_{\text{мора}}}$	

Входные величины:	
$V_{\text{мх}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, см ³ ;	0,5
$V_{\text{м}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в пробы воды, см ³ ;	5,3
$C_{\text{м}}$ - молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора, 0,25 или 0,025 моль/дм ³ ;	0,02551
$V_{\text{пробы}}$ - объем пробы воды, взятый для определения, см ³ .	20
C_6 - молярная концентрация эквивалента раствора бихромата калия, 0,25 или 0,025 моль/дм ³ ;	0,025
V_6 - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см ³ ;	10
$V_{\text{мора}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см ³ ;	9,8
X - величина ХПК анализируемой пробы воды, мг/дм ³ ;	48,98

Условия окружающей среды:	
Температура в помещении лаборатории, °С	
Максимальная:	21
Минимальная:	24
Максимальное колебания температуры в лаборатории относительно 20 °С (Δt)	4

Количественное выражение составляющих неопределенности входных величин.	
V_6 - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см ³ ;	
Используемое СИ	Пипетка 10 мл 2 кл
Точность пипетки, α см ³ в соответствии ГОСТ 29227	0,1
Взятый объем	10
Распределение внутри заданных границ	Треугольное
Стандартная неопределенность $u(V_{NaCl})$:	$U(V_{пипетки}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ 0,040824829
Стандартная неопределенность $u(V_t)$:	$u(V_t) = \frac{V_{NaCl} \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$ 0,003429286
Стандартная неопределенность объема V_{NaCl} :	$U(V_6) = \sqrt{U^2(V_{пипетки}) + U^2(V_t)}$ 0,040968606
Относительная стандартная неопределенность объема V_6 :	$\frac{U(V_6)}{V_6}$ 0,004096861

K - Коэффициент объемного расширения воды и, следовательно, водных растворов равен $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$

$V_{\text{мора}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см ³ ;	
Используемое СИ	Бюретка 10 см ³ 2 кл
Точность бюретки, α см ³ в соответствии ГОСТ 29251	0,05
Ушедший объем на титрование	9,8
Распределение внутри заданных границ	Треугольное
Стандартная неопределенность $u(V)$:	$U(V_{бюретки}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ 0,020412415
Стандартная неопределенность $u(V_t)$:	$u(V_t) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$ 0,0033607
Стандартная неопределенность объема $V_{\text{мора}}$:	$U(V_{\text{мора}}) = \sqrt{U^2(V_{бюретки}) + U^2(V_t)}$ 0,020687218
Относительная стандартная неопределенность объема $V_{\text{мора}}$:	$\frac{U(V_{\text{мора}})}{V_{\text{мора}}}$ 0,002110941

K - Коэффициент объемного расширения воды и, следовательно, водных растворов равен $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$

$V_{\text{мх}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, см ³ ;		
Используемое СИ		Бюретка 10 см ³ 2 кл
Точность бюретки, α см ³ в соответствии ГОСТ 29251		0,05
Ушедший объем на титрование		0,5
Распределение внутри заданных границ		Треугольное
Стандартная неопределенность $u(V)$:	$U(V_{\text{бюретки}}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$	0,020412415
Стандартная неопределенность $u(V_t)$:	$u(V_t) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$	0,000171464
Стандартная неопределенность объема $V_{\text{мх}}$:	$U(V_{\text{мх}}) = \sqrt{U^2(V_{\text{бюретки}}) + U^2(V_t)}$	0,020413135
Относительная стандартная неопределенность объема $V_{\text{мх}}$:	$\frac{U(V_{\text{мх}})}{V_{\text{мх}}}$	0,040826269

K - Коэффициент объемного расширения воды и, следовательно, водных растворов равен $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$

$V_{\text{м}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в пробы воды, см ³ ;		
Используемое СИ		Бюретка 10 см ³ 2 кл
Точность бюретки, α см ³ в соответствии ГОСТ 29251		0,05
Ушедший объем на титрование		5,3
Распределение внутри заданных границ		Треугольное
Стандартная неопределенность $u(V_n)$:	$U(V_{\text{бюретки}}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$	0,020412415
Стандартная неопределенность $u(V_t)$:	$u(V_t) = \frac{V_n \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$	9,39987E-06
Стандартная неопределенность объема $V_{\text{м}}$:	$U(V_{\text{м}}) = \sqrt{U^2(V_{\text{бюретки}}) + U^2(V_t)}$	0,020412417
Относительная стандартная неопределенность объема $V_{\text{м}}$:	$\frac{U(V_{\text{м}})}{V_{\text{м}}}$	0,003851399

K - Коэффициент объемного расширения воды и, следовательно, водных растворов равен $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$

$V_{\text{пробы}}$ - объем пробы, взятой на анализ, см ³ .	
Используемое СИ	<i>Пипетка 25 мл 2 кл</i>
Точность пипетки, α см ³ в соответствии ГОСТ 29227	<i>0,2</i>
Взятый объем	<i>20</i>
Распределение внутри заданных границ	<i>Треугольное</i>
Стандартная неопределенность $u(V_n)$:	$U(V_{\text{пипетки}}) = \frac{\alpha}{\sqrt{6}}$ <i>0,081649658</i>
Стандартная неопределенность $u(V_t)$:	$u(V_t) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$ <i>0,006858571</i>
Стандартная неопределенность объема:	$U(V_{\text{пробы}}) = \sqrt{U^2(V_{\text{пипетки}}) + U^2(V_t)}$ <i>0,081937212</i>
Относительная стандартная неопределенность объема :	$\frac{U(V_{\text{пробы}})}{V_{\text{пробы}}}$ <i>0,004096861</i>

K - Коэффициент объемного расширения воды и, следовательно, водных растворов равен $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$

Оценка показателя повторяемости результатов анализа в соответствии с приложением Б РМГ 76-2014

№	№ пробы	Дата	Результат контрольного измерения		Результат контрольной процедуры	Среднее значение $\bar{X}_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_{mli}}{n}$	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа $S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{mli} - \bar{X}_{ml})^2}{n - 1}$
			первичного X_1	повторного X_2	$r_k = X_{\max} - X_{\min}$		
1	1	08.01.2023	16,40	16,84	0,44	16,62	0,0968
2	2	09.01.2023	15,95	15,51	0,44	15,73	0,0968
3	3	10.01.2023	16,40	16,84	0,44	16,62	0,0968
4	4	11.01.2023	15,95	15,51	0,44	15,73	0,0968
5	5	12.01.2023	15,95	15,51	0,44	15,73	0,0968
6	6	13.01.2023	15,86	15,24	0,616	15,552	0,1897
7	7	14.01.2023	15,77	14,98	0,792	15,374	0,3136
8	8	15.01.2023	15,68	14,71	0,968	15,196	0,4685
9	9	16.01.2023	15,59	14,45	1,144	15,018	0,6544
10	10	17.01.2023	15,50	14,18	1,32	14,84	0,8712
11	11	18.01.2023	15,41	15,50	0,09	15,455	0,0040
12	12	19.01.2023	15,32	15,41	0,09	15,365	0,0040
13	13	20.01.2023	15,23	15,32	0,09	15,275	0,0040
14	14	21.01.2023	15,14	15,23	0,09	15,185	0,0040
15	15	22.01.2023	15,05	15,14	0,09	15,095	0,0040
16	16	23.01.2023	14,96	15,32	0,36	15,14	0,0648
17	17	24.01.2023	14,87	14,98	0,108	14,924	0,0058
18	18	25.01.2023	14,78	14,71	0,068	14,746	0,0023
19	19	26.01.2023	14,69	14,78	0,09	14,735	0,0040
20	20	27.01.2023	14,60	14,96	0,36	14,78	0,0648
Число результатов анализа L							20
Стандартное отклонение повторяемости					$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L S_{mi}^2}{L}}$	$\sigma_{r,m} \approx S_{r,m}$	0,396452015

Бюджет неопределенности			
Источник неопределенности		Тип оценки	относительная стандартная неопределенность, %
Стандартное отклонение результатов измерений полученных в условиях повторяемости σ_r	$\frac{\sigma_r}{X}$	А	0,008094229
$V_{\text{мх}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, см ³ ;	$\frac{U(V_{\text{мх}})}{V_{\text{мх}}}$	В	0,040826269
$V_{\text{м}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в пробы воды, см ³ ;	$\frac{U(V_{\text{м}})}{V_{\text{м}}}$	В	0,003851399
$V_{\text{пробы}}$ - объем пробы воды, взятый для определения, см ³ .	$\frac{U(V_{\text{пробы}})}{V_{\text{пробы}}}$	В	0,004096861
V_6 - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см ³ ;	$\frac{U(V_6)}{V_6}$	В	0,004096861
$V_{\text{мора}}$ - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см ³ ;	$\frac{U(V_{\text{мора}})}{V_{\text{мора}}}$	В	0,002110941
$\frac{U(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_r}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{\text{мх}})}{V_{\text{мх}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{\text{м}})}{V_{\text{м}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{\text{мора}})}{V_{\text{мора}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_6)}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{\text{пробы}})}{V_{\text{пробы}}}\right)^2}$			0,042251138
Суммарная стандартная относительная неопределенность $U_{\text{отн}}$			0,042251138
Расширенная стандартная относительная неопределенность $U_{\text{отн}}$ (при $k=2$)			0,084502277
Расширенная стандартная относительная неопределенность $U_{\text{отн}}$ (при $k=2$) %			8,5
Измеренное значение ХПК в пробе мг/дм³: X			48,98
Неопределенность результата измерения мг/дм³: $U(X)_{k=2}$			4,14