

ОТЧЕТ
по оценке неопределенности результатов измерений

Методика анализа (Шифр)	ПНД Ф 14.1:2:3.101-97
Наименование	Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом
Диапазон измерений	от 1 до 15

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

Основное выражение (математическая формула) для измеряемой величины:	
$X = \frac{8,0 \cdot C_T \cdot V_T \cdot V \cdot 1000}{V_1 \cdot [V - (V_2 + V_3)]}$	
Входные величины:	
V_T - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование см^3 ;	2,55
V_1 - объем аликвоты, отобранной для титрования тиосульфатом, см^3 ;	50
V_2 -суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в кислородную склянку при фиксации растворенного кислорода, см^3 ;	2
V_3 -суммарный объем растворов, добавленных в кислородную склянку для устранения (если оно проводилось) мешающего влияния окислителей или восстановителей, см^3 ;	0
$C_T = \frac{C_6 \cdot V_6}{V'_T}$	
C_6 - концентрация раствора бихромата калия, моль/дм ³ ;	0,02
V'_T - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3 ;	5,1
V_6 - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см^3 ;	5
C_T - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм ³	0,01961
$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}$	
m_1 -масса кислородной склянки с водой;	200
m_2 -масса пустой кислородной склянки;	100
ρ - плотность воды, г/см ³	0,997
V - точная вместимость кислородной склянки, см^3 ;	100,30
X - Массовая концентрация растворённого кислорода, мг/дм ³ ;	8,16

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 _T - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование см ³ ;	
Используемое СИ	Бюретка 10 см ³ 2 кл
Точность пипетки, α см ³ в соответствии ГОСТ 29251	0,05
Объем ушедший объем на титрование	2,55
Распределение внутри заданных границ	Треугольное
Стандартная неопределенность u(V):	$U(V_{\text{бюретки}}) = \frac{\alpha}{\sqrt{6}}$ 0,020412415
Стандартная неопределенность u(V _t):	$u(V_t) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$ 0,001236684
Стандартная неопределенность объема V _T :	$U(V_T) = \sqrt{U^2(V_{\text{бюретки}}) + U^2(V_t)}$ 0,020449842
Относительная стандартная неопределенность объема V _T :	$\frac{U(V_T)}{V_T}$ 0,008019546

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

V ₁ - объем аликвоты, отобранной для титрования тиосульфатом, см ³ ;	
Используемое СИ	Пипетка мора 50 мл 2 кл по ГОСТ 29169
Точность пипетки, α см ³	0,1
Взятый объем	50
Распределение внутри заданных границ	Треугольное
Стандартная неопределенность u(V _n):	$U(V_{\text{пипетки}}) = \frac{\alpha}{\sqrt{6}}$ 0,040824829
Стандартная неопределенность u(V _t):	$u(V_t) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$ 0,024248711
Стандартная неопределенность объема:	$U(V_1) = \sqrt{U^2(V_{\text{пипетки}}) + U^2(V_t)}$ 0,04748333
Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты:	$\frac{U(V_1)}{V_1}$ 0,000949667

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

V ₂ -суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в кислородную склянку при фиксации растворенного кислорода, см ³ ;	
Используемое СИ	Пипетка мора 1 мл 2 кл по ГОСТ 29169
Точность пипетки, α см ³	0,015
Взятый объем	1
Распределение внутри заданных границ	Треугольное
Стандартная неопределенность u(V):	$U(V_{\text{пипетки}}) = \frac{\alpha}{\sqrt{6}}$ 0,006123724

Стандартная неопределенность $u(V_t)$:	$u(V_t) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$	0,000484974
Стандартная неопределенность объема :	$U(V_2) = 2 \cdot \sqrt{U^2(V_{\text{пипетка}}) + U^2(V_t)}$	0,012285797
Расчет коэффициента чувствительности в соответствии с ЕА-4/02 М:2013		
Коэффициент чувствительности $C(V_2)$	$C_{V_2} = \frac{dX}{dV_2} = \frac{V}{[V - (V_2 + V_3)]^2}$	0,01037982

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

V3-суммарный объем растворов, добавленных в кислородную склянку для устранения (если оно проводилось) мешающего влияния окислителей или восстановителей, см ³ ;		
Используемое СИ		Пипетка 1 мл 2 кл по ГОСТ 29227
Точность пипетки, $\alpha \text{ см}^3$		0,1
Взятый объем раствора фторида калия		0
Взятый объем раствора сульфаминовой кислоты		0,5
Взятый объем раствора сульфата натрия		0
Взятый объем раствора роданида калия		0
Распределение внутри заданных границ		Треугольное
Стандартная неопределенность $u(V)$:	$U(V_{\text{пипетка}}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$	0,040824829
Стандартная неопределенность $u(V_t)$:	$u(V_t) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$	
Стандартная неопределенность объема :	$U(V_3) = \sqrt{U^2(V_{\text{пипетка}}) + U^2(V_t)}$	0,040825189
Расчет коэффициента чувствительности в соответствии с ЕА-4/02 М:2013		
Коэффициент чувствительности $C(V_2)$	$C_{V_3} = \frac{dX}{dV_3} = \frac{-V}{[V - (V_2 + V_3)]^2}$	-0,01037982

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

V- точная вместимость кислородной склянки, см3;	
Используемое СИ	Весы ВЛКТ-500 4873-76
Точность весов, α г.	0,030
V- точная вместимость кислородной склянки, см3;	100,30
m1 -масса кислородной склянки с водой;	200
m2 -масса пустой кислородной склянки;	100
Распределение внутри заданных границ	Прямоугольное
Стандартная неопределенность u(m):	$U(m) = \frac{\alpha}{\sqrt{6}}$ 0,012247449
Стандартная неопределенность u(Vt):	0,034292856
Стандартная неопределенность объема :	$U(V) = \sqrt{U^2(m1) + U^2(m2)}$ 0,017320508
Расчет коэффициента чувствительности в соответствии с ЕА-4/02 М:2013	
Коэффициент чувствительности C(V)	$C_V = \frac{dX}{dV} = \frac{-(V_2 + V_3)}{[V - (V_2 + V_3)]^2}$ -0,000206974

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

Расчет неопределенности для функции $V/(V-(V_2+V_3))$	
Объем V2	2
Объем V3	0
Объем V	100,30
Стандартная неопределенность объема V2:	0,012285797
Стандартная неопределенность объема V3:	0,040825189
Стандартная неопределенность объема V:	0,017320508
Коэффициент чувствительности объема V2:	-0,01037982
Коэффициент чувствительности объема V3:	-0,01037982
Коэффициент чувствительности объема V:	-0,000206974
Стандартная неопределенность для выражения	$\frac{V}{[V - (V_2 + V_3)]}$ $U(V/(V - (V_2 + V_3))) = \sqrt{C_{V_2}^2 U^2(V_2) + C_{V_3}^2 U^2(V_3) + C_V^2 U^2(V)}$ 0,000442545
Относительная стандартная неопределенность для выражения	$\frac{V}{[V - (V_2 + V_3)]}$ $\frac{U(V/(V - (V_2 + V_3)))}{V/(V - (V_2 + V_3))}$ 0,000433721

Приготовление основного раствора бихромата калия концентрацией 0,1 моль/дм ³	0,1
Используемое СИ	Мерная колба 1000 см ³ 2 кл ГОСТ 1770-74
Используемый стандарт титр перманганата калия	ТУ 2642-001-338132173-97
Границы относительной погрешности стандарт титра (1%)	0,01
Точность мерной колбы, α см ³ в соответствии	0,8
Объем мерной колбы, см ³	1000
Распределение внутри заданных границ (ГСО, температура)	Прямоугольное
Распределение внутри заданных границ (пипетка, мерная колба)	Треугольное
Стандартная неопределенность u(V _{мерной колбы}):	$U(V_{м.к.}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ 0,326598632
Стандартная неопределенность u(Vt):	$u(Vt) = \frac{V_{м.к.} \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$ 0,484974226
Стандартная неопределенность объема м.к. V _{м.к.} :	$U(V_{м.к.}) = \sqrt{U^2(V_{м.к.}) + U^2(V_t)}$ 0,584693652
Относительная стандартная неопределенность объема V _{м.к.} :	$\frac{U(V_{м.к.})}{V_{м.к.}}$ 0,000584694
Стандартная неопределенность u(стандарт титра):	$U(CT) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ 0,000408248
Относительная стандартная неопределенность концентрации	$\frac{U(CT)}{C_{ст}}$ 0,004082483
Относительная стандартная неопределенность основного раствора	$\frac{U(C_{ст})}{C_{ст}} = \sqrt{\left(\frac{U(V_{м.к.})}{V_{м.к.}}\right)^2 + \left(\frac{U(CT)}{C_{ст}}\right)^2}$ 0,00412414

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

Приготовление основного раствора бихромата калия концентрацией 0,02 моль/дм ³	0,02
Используемое СИ (пипетка)	Пипетка мора 100 мл 2 кл по ГОСТ 29169
Используемое СИ (мерная колба)	Мерная колба 500 см ³ 2 кл ГОСТ 1770-74
Точность пипетки, α см ³ в соответствии	0,2
Точность мерной колбы, α см ³ в соответствии	0,5
Взятый объем аликвоты раствора 0,1 моль/дм ³ пипеткой, см ³	100
Объем мерной колбы, см ³	500
Распределение внутри заданных границ (температура)	Прямоугольное
Распределение внутри заданных границ (пипетка, мерная колба)	Треугольное
Стандартная неопределенность u(V _{пипетки}):	$U(V_{пипетки}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ 0,081649658
Стандартная неопределенность u(Vt):	$u(Vt) = \frac{V_a \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$ 0,048497423
Стандартная неопределенность объема пипетки V _a :	$U(V_a) = \sqrt{U^2(V_{пипетки}) + U^2(V_t)}$ 0,094966661
Относительная стандартная неопределенность объема пипетки V _{п.} :	$\frac{U(V_a)}{V_a}$ 0,000949667

Стандартная неопределенность $u(V_{\text{мерной колбы}})$:	$U(V_{\text{м.к.}}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$	0,204124145
Стандартная неопределенность $u(Vt)$:	$u(Vt) = \frac{V_{\text{м.к.}} \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$	0
Стандартная неопределенность объема м.к. $V_{\text{м.к.}}$:	$U(V_{\text{м.к.}}) = \sqrt{U^2(V_{\text{м.к.}}) + U^2(V_t)}$	0,204124145
Относительная стандартная неопределенность объема $V_{\text{м.к.}}$:	$\frac{U(V_{\text{м.к.}})}{V_{\text{м.к.}}}$	0,000408248
Относительная стандартная неопределенность раствора стандарт титра с концентрацией 0,1 моль/дм ³		0,00412414
Относительная стандартная неопределенность раствора бихромата калия концентрацией 0,02 моль/дм ³	$\frac{U(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{U(V_{\text{п}})}{V_{\text{п}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{\text{м.к.}})}{V_{\text{м.к.}}}\right)^2 + \left(\frac{U(C_{\text{ст}})}{C_{\text{ст}}}\right)^2}$	0,004251713

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

V'_T - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см ³ ;		
Используемое СИ		Бюретка 10 см ³ 2 кл
Точность пипетки, α см ³ в соответствии ГОСТ 29251		0,05
Объем ушедший объем на титрование		5,1
Распределение внутри заданных границ		Треугольное
Стандартная неопределенность $u(V)$:	$U(V_{\text{бюретки}}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$	0,020412415
Стандартная неопределенность $u(Vt)$:	$u(Vt) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$	0,002473369
Стандартная неопределенность объема V_T :	$U(V'_T) = \sqrt{U^2(V_{\text{бюретки}}) + U^2(V_t)}$	0,020561717
Относительная стандартная неопределенность объема V'_T :	$\frac{U(V'_T)}{V'_T}$	0,004031709

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

V_6 - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см ³ ;		
Используемое СИ		Пипетка мора 5 мл 2 кл по ГОСТ 29169
Точность пипетки, α см ³		0,03
Взятый объем		5
Распределение внутри заданных границ		Треугольное
Стандартная неопределенность $u(V_n)$:	$U(V_{\text{пипетки}}) = \frac{a}{\sqrt{6}}$	0,012247449
Стандартная неопределенность $u(Vt)$:	$u(Vt) = \frac{V \cdot K \cdot \Delta t}{\sqrt{3}}$	0,002424871
Стандартная неопределенность объема:	$U(V_6) = \sqrt{U^2(V_{\text{пипетки}}) + U^2(V_t)}$	0,012485191
Относительная стандартная неопределенность объема V_6 :	$\frac{U(V_6)}{V_6}$	0,002497038

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

Ст - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм ³		
Относительная стандартная неопределенность объема V ₆ :	$\frac{U(V_6)}{V_6}$	0,002497038
Относительная стандартная неопределенность объема V' _T :	$\frac{U(V'_T)}{V'_T}$	0,004031709
Относительная стандартная неопределенность раствора бихромата калия концентрацией 0,02 моль/дм ³	$\frac{U(C)}{C}$	0,004251713
Относительная стандартная неопределенность раствора тиосульфата натрия	$\frac{U(C_T)}{C_T} = \sqrt{\left(\frac{U(V_6)}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{U(V'_T)}{V'_T}\right)^2 + \left(\frac{U(C)}{C}\right)^2}$	0,00637

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	5,46	5,57	0,109296	5,519448	0,0060
2	2	09.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
3	3	10.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
4	4	11.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
5	5	12.01.2023	6,26	6,33	0,07452	6,29694	0,0028
6	6	13.01.2023	6,26	6,33	0,07452	6,29694	0,0028
7	7	14.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
8	8	15.01.2023	6,21	6,46	0,250884	6,335442	0,0315
9	9	16.01.2023	5,09	5,45	0,355212	5,269806	0,0631
10	10	17.01.2023	5,96	6,33	0,3726	6,1479	0,0694
11	11	18.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
12	12	19.01.2023	6,21	6,46	0,250884	6,335442	0,0315
13	13	20.01.2023	5,22	5,32	0,104328	5,268564	0,0054
14	14	21.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
15	15	22.01.2023	6,33	6,35	0,0158	6,3421	0,0001
16	16	23.01.2023	6,21	6,33	0,1242	6,2721	0,0077
17	17	24.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
18	18	25.01.2023	5,46	5,57	0,109296	5,519448	0,0060
19	19	26.01.2023	6,46	6,46	0,002484	6,459642	0,0000
20	20	27.01.2023	6,21	6,46	0,250884	6,335442	0,0315
8	21	15.01.2023	6,33	6,33	0,0042	6,3321	0,0000
9	22	16.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
10	23	17.01.2023	5,34	5,45	0,106812	5,394006	0,0057
11	24	18.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
12	25	19.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
13	26	20.01.2023	6,33	6,46	0,126684	6,397542	0,0080
14	27	21.01.2023	5,22	5,32	0,104328	5,268564	0,0054
15	28	22.01.2023	5,22	5,32	0,104328	5,268564	0,0054
Число результатов анализа L							28
Стандартное отклонение повторяемости					$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L S_{mi}^2}{L}}$	$\sigma_{r,m} \approx S_{r,m}$	0,113792609

Бюджет неопределенности			
Источник неопределенности		Тип оценки	относительная стандартная неопределенность
Стандартное отклонение результатов измерений полученных в условиях повторяемости σ_T		A	0,013940448
Относительная стандартная неопределенность объема раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование:		B	0,008019546
Относительная стандартная неопределенность объема аликвоты аликвоты, отобранной для титрования тиосульфатом		B	0,000949667
Относительная стандартная неопределенность для выражения $\frac{V}{[V - (V_2 + V_3)]}$		B	0,000433721
Относительная стандартная неопределенность раствора тиосульфата натрия		B	0,006369219
$\frac{U(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_T}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(V/(V - (V_2 + V_3)))}{(V/(V - (V_2 + V_3)))}\right)^2 + \left(\frac{U(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{U(V_T)}{V_T}\right)^2 + \left(\frac{U(C_T)}{C_T}\right)^2}$			0,017329343
Суммарная стандартная относительная неопределенность $U_{отн}$			0,017329343
Расширенная стандартная относительная неопределенность $U_{отн}$ (при $k=2$)			0,034658687
Расширенная стандартная относительная неопределенность $U_{отн}$ (при $k=2$) %			3,5
Измеренное значение массовой концентрация растворённого кислорода в пробе мг/дм3: X			8,2
Неопределенность результата измерения мг/дм3: $U(X)_{k=2}$			0,3

Расчет суммарной неопределенности и процентного вклада составляющих стандартной неопределенности методом Краггена

Входные величины	Значение переменной	относительная стандартная неопределенность U(x)/x	стандартная неопределенность U(x)	Входные величины									
				V _T	V ₁	V ₂	V ₃	C ₆	V _T	V ₆	m ₁	m ₂	
V _T	2,55		0,020449842	2,57045	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	
V ₁	50,00		0,04748333	50	50,04748	50	50	50	50	50	50	50	
V ₂	2,00		0,012285797	2	2	2,012286	2	2	2	2	2	2	
V ₃	0,00		0,040825189	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C ₆	0,02		8,50343E-05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,020085	0,02	0,02	0,02	0,02	
V _T	5,1		0,020561717	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,120562	5,1	5,1	5,1	
V ₆	5		0,012485191	5	5	5	5	5	5	5,012485	5	5	
m ₁	200		0,012247449	200	200	200	200	200	200	200	200,0122	200	
m ₂	100		0,012247449	100	100	100	100	100	100	100	100	100,0122	

Расчетная формула $X = \frac{8,0 \cdot C_T \cdot V_T \cdot V \cdot 1000}{V_1 \cdot [V - (V_2 + V_3)]}$ $C_T = \frac{C_6 \cdot V_6}{V_T}$ $V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}$

Результат мг/кг	8,162765545			8,2282272	8,155021	8,1637859	8,1627655	8,1974713	8,1299878	8,1831483	8,1627452	8,1627859	
-----------------	-------------	--	--	-----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	--

Математическое выражение (вычисляется с увеличивающейся переменной)

Разница (нормальная функция - увеличенная функция)	-0,065462	0,0077446	-0,00102	0	-0,034706	0,0327777	-0,020383	2,034E-05	-2,03E-05			
(Разница) ²	0,0042852	5,998E-05	1,041E-06	0	0,0012045	0,0010744	0,0004155	4,136E-10	4,138E-10			
СКО повторяемости σ_r	0,1137926											
Сумма (Разница) ² = квадрат комбинированной стандартной неопределенности (uc ₂)	0,0199893											
Стандартная неопределенность U	0,1413836											
Расширенная неопределенность U _{k=2}	0,2827673											
Расширенная неопределенность U _{k=2} отн %	3,464											

Процентный вклад в квадрат Сумма

σ_r	V _T	V ₁	V ₂	V ₃	C ₆	V _T	V ₆	m ₁	m ₂
64,78	21,44	0,30	0,01	0,00	6,03	5,37	2,08	0,00	0,00
86,52									

