МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.773–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА АММОНИЙНОГО В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера

Москва
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, И.В. Анкинович, К.К. Иванова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 23.09.2013 г., ФГБУ «НПО «Тайфун» 01.09.2013

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25.09.2013

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун», свидетельство об аттестации методики № 18.06.773/01.00305–2011/2013 выдано 09.07.2013

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.773–2013 от 10.10.2013

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 3
5 Метод измерений 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 4
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Условия выполнения измерений 5
9 Отбор и хранение проб 5
10 Подготовка к выполнению измерений 6
11 Установление градуировочной зависимости 8
12 Контроль стабильности градуировочной характеристики 8
13 Выполнение измерений 9
14 Вычисление результатов измерений 10
15 Контроль качества результатов измерений 10
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации азота аммонийного в морских водах 14

Введение

Азот является биогенным элементом, необходимым для существования морских организмов. Значительное количество связанного азота содержится в живых организмах, «мёртвой органике» и дисперсном веществе морей и океанов.

Минеральные формы азота в водных объектах представлены, главным образом нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония.

Ионы аммония в морских водах присутствуют и как первичный продукт обмена веществ и на последней стадии полной минерализации органических остатков, что связано с процессами биохимического разложения белковых веществ, мочевины, дезаминирования аминокислот. Также ионы аммония могут образовываться в результате анаэробных процессов восстановления нитратов и нитритов. Аммонийный азот потребляется фитопланктоном в процессе фотосинтеза.

Источником антропогенного загрязнения водных объектов ионами аммония являются сточные воды многих отраслей промышленности, бытовые сточные воды, стоки с сельскохозяйственных угодий.

Определение концентрации азота аммонийного необходимо для оценки биологической продуктивности моря и интенсивности минерализации органических веществ.

Содержание азота аммонийного в морских водах может изменяться в очень широких пределах: от нескольких мкг/дм^3 в открытом океане до нескольких тысяч мкг/дм^{3}в прибрежных районах и внутренних морях.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА АММОНИЙНОГО В МОРСКИХ ВОДАХ
Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера

Дата введения – 2014–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации азота аммонийного в пробах морских вод и водах морских устьев рек (далее – проба) в диапазоне от 50,0 до 1500,0 мкг/дм^3 фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией азота аммонийного, превышающей 1500 мкг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы безаммиачной водой.

Примечание – При анализе проб морских вод с соленостью выше 20‰ и прибрежных вод, имеющих высокую цветность, применение настоящего руководящего документа не рекомендуется.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морских вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725–6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4, разделах А3, А4 (приложение А).

2 При пользовании настоящим руководящим документом следует проверить действие ссылочных нормативных документов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

3 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана на него ссылка, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации азота аммонийного X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 50,0 до 1500,0 включ.	0,14•X	0,19•X	0,37•X

3.2 При выполнении измерений в разбавленных пробах погрешность измерения не превышает величины Δ_p, вычисляемой по формуле

$$\Delta_р = \Delta \cdot \eta \,, \qquad (1)$$

где Δ – показатель точности измерений массовой концентрации азота аммонийного в разбавленной пробе по таблице 1, мкг/дм^3;

η - степень разбавления.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

– спектрофотометр любого типа, измеряющий светопоглощение при длине волны 440 нм с пределом абсолютной допускаемой погрешности коэффициента пропускания не более 1 %, с кюветами с длиной оптического слоя 10 мм;

– весы лабораторные высокого класса(II) точности по ГОСТ Р 53228–2008;

– весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008;

– государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7259–96 (далее ГСО);

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89 с варьируемым объемом, с наконечниками 1, 5, 10 см^3 или пипетки градуированные 2-го класса по ГОСТ 29227–91, вместимостью 1 см^3 – 4 шт., 2 см^3 – 2 шт., 5 см^3 – 3 шт., 10 см^3 – 1 шт.;

– пипетка с одной меткой по ГОСТ 29169-91 2-го класса точности вместимостью 10 см^3 – 1 шт.;

– пробирка по ГОСТ 25336-82 вместимостью 10 см^3;

– колба коническая или плоскодонная термостойкая по ГОСТ 25336–82, вместимостью 2 дм^3;

– колбы мерные по ГОСТ 1770-74 2-го класса точности с притертой пробкой вместимостью 250 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт., 50 см^3 – 24 шт.;

– колбы конические по ГОСТ 25336-82 исполнения 2 вместимостью 100 см^3– 20-30 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 – 1 шт., 50 см^3 – 1 шт.100 см^3– 1 шт., 250 см^3 – 1 шт.;

– стаканы термостойкие по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 – 1 шт., 200 см^3 – 1 шт., 400 см^3 – 1 шт., 600 см^3–3 шт.;

– стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336-82 (бюксы) типа СВ - 19/9;

– склянка для промывания газов типа СПЖ по ГОСТ 25336–82;

– воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 7-10 см;

– палочка стеклянная;

– аквадистиллятор ДЭ-4-2 по ТУ-16-10721-79;

– холодильник бытовой;

– электроплитка по ГОСТ 14919–83 с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих метрологические характеристики лучше или аналогичные указанным в 4.1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

– аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773–72, х.ч.;

– реактив Несслера по ТУ 6–09–2089–77, ч.д.а или иодид калия по ГОСТ 4232–74, ч.д.а и иодид ртути (II) по ТУ 6–09–02–375, ч.д.а.;

– тартрат калия-натрия, тетрагидрат (сегнетова соль) по ГОСТ 5845–79, х.ч.;

– натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328–77, ч.д.а.

– натрий углекислый (карбонат натрия), безводный по ГОСТ 83–79, ч.д.а.;

– кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Определение азота аммонийного основано на взаимодействии аммиака в щелочной среде с тетрайодомеркуриатом калия (реактивом Несслера). В результате образуется тетрайодомеркуриат аммония, окрашивающий раствор в желтый цвет. Оптическую плотность образующегося соединения измеряют на спектрофотометре при длине волны 440нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений азота аммонийного в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в соответствующих правилах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2 и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с профессиональным образованием, освоившие методику, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха .....(22±5) °С
- атмосферное давление .....от 84,0 до106,7 кПа
- влажность воздуха .....не более 80 % при 25 °С
- напряжение в сети .....(220±10) В
- частота переменного тока .....(50±1) Гц.

8.2 В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации азота аммонийного, запрещается курить и проводить работы, связанные с применением аммиака и растворов солей аммония.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы морской воды для определения азота аммонийного отбирают в склянки с притертыми пробками, либо в полиэтиленовые сосуды, предварительно дважды промытые той же водой вместимостью 250 $см^3$. Определение аммонийного азота должно быть проведено в день отбора.

При охлаждении пробы до 0 °С допустимо хранение пробы в холодильнике не более 3 сут.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Безаммиачная дистиллированная вода

Для получения безаммиачной воды к 1 дм^3 дистиллированной воды добавляют 1 см^3 1,5 % раствора по 10.2.5. Раствор кипятят в открытой колбе или стакане до уменьшения объема вдвое.

Примечание – Допускается получение беззаммиачной воды по другой нормативно-технической документации, применяемой в лаборатории.

Безаммиачную воду используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

Полученную воду проверяют на наличие аммиака и ионов аммония. Для этого к 5 см^3 воды прибавляют 0,1 см^3 реактива Несслера – при обнаружении аммиака и ионов аммония появляется желтоватое окрашивание.

Хранят безаммиачную воду в плотно закрытой стеклянной посуде не более 7 суток или в сосуде с пробкой соединенной со склянкой Тищенко, в которую налита концентрированная серная кислота.

10.2 Приготовление растворов и реактивов

10.2.1 Реактив Несслера (щелочной раствор тетрайодмеркуриата калия)

Реактив готовят при отсутствии готового реактива Несслера.

Для приготовления реактива 40 г иодида калия и 57,5 г иодида ртути растворяют в 250 см^3 свежеприготовленной дистиллированной воды, перемешивают и приливают 250 см^3 раствора гидроокиси натрия6 моль/дм^3.Раствор отстаивают в течение двух недель в холодильнике. Затем декантируют прозрачный раствор в темную склянку.

Реактив устойчив длительное время при хранении в темном месте, в склянке, закрытой корковой пробкой. При употреблении отбирают пипеткой прозрачную жидкость не взмучивая осадка со дна склянки.

10.2.2 Раствор гидроокиси натрия с молярной концентрацией 6 моль/дм^3

60 г гидроокиси натрия растворяют в 250 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

10.2.3 Раствор гидроокиси натрия, 20 %

В термостойком стакане вместимостью 600 $см^3$растворяют 40 г гидроокиси натрия в 360 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор упаривают до половины объема. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.2.4 Раствор тартрата калия-натрия (сегнетовой соли)

В термостойком стакане вместимостью 600 $см^3$ растворяют 150 г сегнетовой соли в 350 $см^3$ дистиллированной воды при нагревании. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.2.5 Раствор гидроокиси натрия и карбоната натрия, 1.5 %

В стакане вместимостью 200 $см^3$ растворяют 1,5 г гидроокиси натрия и 1,5 г карбоната натрия в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.3 Подготовка посуды

Посуда, используемая для приготовления растворов и выполнения измерений, должна быть вымыта разбавленной соляной кислотой и водой. Колбы для приготовления окрашенных растворов перед использованием должны тщательно ополаскиваться безаммиачной водой и прогреваться в течение 1,5-2 ч в сушильном шкафу при 200°С. Затем, после охлаждении в шкафу до 60-70 °С, колбы закрывают притертыми пробками и в таком виде охлаждают до комнатной температуры.

10.4 Приготовление градуировочного раствора

10.4.1 Градуировочный раствор готовят из ГСО с концентрацией аммоний-иона 1,00 $мг/см^3$ (концентрация азота аммонийного 0,7765 $мг/см^3$).

Для приготовления раствора вскрывают ампулу и переносят её содержимое в сухую чистую пробирку. С помощью дозатора лабораторного с насадкой 5 $см^3$ или сухой градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 3,2 $см^3$ГСО и переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе составляет 10 $мг/дм^3$. Раствор хранят не более 5 дней.

Допускается для приготовления градуировочного раствора использовать свежеприготовленную дистиллированную воду.

10.4.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованный раствор хлорида аммония, приготовленный в соответствии с приложением А.

11 Установление градуировочной характеристики

11.1 Для выполнения измерений устанавливают градуировочную характеристику в диапазоне массовых концентраций азота аммонийного от 50 до 1500 мкг/дм^3..

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью дозатора лабораторного с насадками 1,5 и 10 см^3 или градуированных пипеток 1, 2, 5 и 10 см^3 приливают 0; 0,25; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией аммонийного азота 10,0 мг/дм^3.

Объемы растворов доводят до меток на колбах безаммиачной водой.

Массовая концентрация азота аммонийного в полученных растворах составит соответственно 0; 50; 80; 100; 200; 400; 600; 900; 1200; 1500 мкг/дм^3.

Каждый образец для градуировки готовят в тройной повторности.

11.2 Для установления градуировочной характеристики образцы переливают в конические колбы вместимостью 150 см^3 и проводят определение в соответствии с разделом 13.

Образцы для градуировки измеряют в кювете с длиной оптического слоя 10 мм относительно безаммиачной воды. Значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего добавки азота аммонийного) вычитают из оптической плотности растворов, содержащих добавки азота аммонийного.

По средним значениям оптической плотности в зависимости от концентрации азота аммонийного строят график – градуировочную характеристику.

11.3 Градуировочную характеристику необходимо устанавливать не реже одного раза в год и обязательно каждый раз после приготовления новых растворов или регулировки прибора.

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой

концентрации азота аммонийного в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной характеристики по 11.1 (не менее 3).

12.2 Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X - C| \le \sigma_R , \qquad (2)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации азота аммонийного в образце, мкг/дм^3;

C – приписанное значение массовой концентрации азота аммонийного в образце, мкг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации С, мкг/дм^3,в соответствии с таблицей 1.

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную характеристику.

12.3 Разность между результатом измерения X и значением приписанной массовой концентрации C должна иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если все значения имеют один знак – это свидетельствует о наличии систематической ошибки. В этом случае также требуется установить новую градировочную характеристику.

13 Выполнение измерений

В колбу вместимостью 100 см^3 приливают 1,5 см^3 раствора сегнетовой соли и тщательно смачивают стенки колбы. Затем приливают 5 см^3 20 % раствора гидроокиси натрия и перемешивают оба раствора. В другую колбу вместимостью 100 см^3 мерным цилиндром приливают 50 см^3 пробы, добавляют 1 см^3 раствора сегнетовой соли, тщательно перемешивают и переливают раствор в первую колбу.

После перемешивания добавляют 2 см^3 реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность проб на спектрофотометре при длине волны 440 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 10 мм относительно безаммиачной воды.

Одновременно с серией проб воды выполняют анализ холостой пробы, в качестве которой берут 50 см^3 безаммиачной воды.

14 Вычисление результатов измерений

15.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации азота аммонийного в пробе по формуле

$$A_x = A - A_1, \quad (3)$$

где А – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе определения;

A_1 –значение оптической плотности холостой пробы;

По градуировочной характеристике находят массовую концентрацию азота аммонийного в анализируемой пробе воды *X*, мкг/дм^3, согласно полученному значению оптической плотности A_x.

15.2 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0{,}95) \quad (4)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений азота аммонийного, для которых выполняется условие повторяемости в соответствии с 16.2, мкг/дм^3;

± Δ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации азота аммонийного (таблица 1), мкг/дм^3.

Примечание – В случае, если результат измерений массовой концентрации азота аммонийного ниже границы 1 диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 50,0 мкг/дм^3».

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

15.3 При необходимости пересчета массовой концентрации азота аммонийного на массовую концентрацию аммоний-ионов X_{NH4} используют соотношение

$$X_{NH4} = 1{,}29\,\bar{X}, \quad (5)$$

15 Контроль качества результатов измерений

16.1 Общие положения

16.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости с вероятностью P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации азота аммонийного X,мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мкг/дм^3
От 50,0 до 1500,0 включ.	0,39•X	0,53•X

16.1.2 Оценки внутрилабораторной прецизионности и погрешности могут быть проведены с использованием алгоритмов, изложенных в рекомендациях РМГ 61 при реализации этих алгоритмов в конкретной лаборатории.

Примечание – Допустимо, на начальном этапе внедрения процедуры внутреннего контроля или при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа морских вод, лабораторные характеристики погрешности устанавливать расчетным способом на основе следующих выражений $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$; $R_л = 0{,}84R$; $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$

16.1.3 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

П р и м е ч а н и е – При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием значений предела воспроизводимости R, приведенного в таблице 2.

16.2 Оперативный контроль повторяемости

16.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 13.

Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации азота аммонийного в пробе, мкг/дм^3.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r, \quad (7)$$

где r – предел повторяемости, мкг/дм^3 в соответствии с таблицей 2.

16.2.2 При невыполнении условия (7) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

16.3 Контроль погрешности выполнения измерений

16.3.1 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят с использованием метода добавок путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = |\bar{X}' - \bar{X} - C|, \quad (8)$$

где $\bar{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации азота аммонийного в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации азота аммонийного в рабочей пробе, мкг/дм^3;

C – величина добавки, мкг/дм^3.

16.3.2 Норматив контроля погрешности K, мкг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}\ , \qquad (9)$$

где $\Delta_{X'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации азота аммонийного в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

Δ_X – значения характеристики погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации азота аммонийного в рабочей пробе, мкг/дм^3.

16.3.3 Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \le K, \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А
(рекомендуемое)
Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации азота аммонийного в пробах морских вод

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хлорида аммония, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации азота аммонийного в морских водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Т а б л и ц а А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов хлорида аммония

Характеристика	Единицы измерения	Условное обозначение аттестованного раствора	
		АР1-N-NH_4^+	АР2-N-NH_4^+
Аттестованное значение массовой концентрации азота аммонийного, мг/дм^3	мг/дм^3	500,0	10,00
Границы погрешности массовой концентрации азота аммонийного (Р=0,95), мг/дм^3	мг/дм^3	2,6	0,07

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228–2008 высокого (II) класса точности.

А.3.2 Колбы мерные по ГОСТ 1770–74, не ниже 2 класса точности, вместимостью 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.

А.3.3 Дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, переменного объема с наконечниками 5 и 10 см^3 или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169–91, не ниже 2 класса точности, вместимостью 5 см^3 – 1 шт.

А.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336–82, типа СВ–19/9.

А.3.5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 56 мм.

А.3.6 Шпатель пластмассовый.

А.3.7 Эксикатор по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм.

А.3.8 Промывалка.

А.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.4 Реактивы для приготовления аттестованных растворов

А.4.1 Хлорид аммония NH_4Cl по ГОСТ 3773-72, х.ч., содержание основного вещества ≥ 99,5 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

А 4.3 Хлорид кальция по ТУ 6–09–4711–81, безводный, ч.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+

На аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,9620 г хлорида аммония (NH_4Cl), предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в безаммиачной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию азота аммонийного 500 $мг/дм^3$.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+

Дозатором лабораторным с насадкой 5 $см^3$ или пипеткой с одной меткой отбирают 5 $см^3$ раствора АР1-N-NH_4^+, помещают его в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 10,0 $мг/дм^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+

Аттестованное значение массовой концентрации азота аммонийного C_1, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 53{,}94}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески хлорида аммония, г;

V– вместимость мерной колбы, см^3;

14,01 и 53,94 – молярная масса азота и хлорида аммония, соответственно, г/моль.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности Δ_1, мг/дм^3,приготовления аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2} \quad , \qquad (A.2)$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-N-NH_4^+ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (NH_4Cl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида аммония, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+ составляют

$$\Delta_1 = 500 \cdot \sqrt{(\frac{0,5}{99,5})^2 + (\frac{0,0002}{0,962})^2 + (\frac{0,40}{500})^2} = 2,6 \text{ мг/дм}^3$$

А.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+

Аттестованное значение массовой концентрации азота аммонийного C_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} \quad , \qquad (A.3)$$

где V_1 – объем раствора АР1-N-NH_4^+, отбираемый пипеткой, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности Δ_2, мг/дм^3,приготовления аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+ выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (A.4)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-N-NH_4^+ значение массовой концентрации азота нитратного, мг/дм^3;

Δ_1 – предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+, мг/дм^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-N-NH_4^+ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

V_1 – объем раствора АР1-N-NH_4^+, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+ составляют

$$\Delta_2 = 10{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2{,}6}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{250}\right)^2} = 0{,}07 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер-химик или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку.

А.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации азота аммонийного, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-N-NH_4^+ следует хранить в холодильнике в темной склянке не более 6 мес.

Аттестованный раствор АР2-N-NH_4^+ следует хранить в холодильнике в плотно закрытой темной склянке не более 5 сут.

Ключевые слова: морские воды, массовая концентрация, азот аммонийный, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)

Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439)71540, факс: (48439)40910, e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 18.06.773/01.00305–2011/2013

Массовая концентрация азота аммонийного в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера,

разработанная

федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н.Зубова» (ФГБУ «ГОИН»), Кропоткинский пер., 6, г. Москва, 119034,

предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в

РД 52.10.773-2013 «Массовая концентрация азота аммонийного в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера (22 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментальных исследований по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Дата выдачи: 09.07.2013

Врио генерального директора МП **В.С. Косых**

1

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.06.773/01.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.773—2013 «Массовая концентрация азота аммонийного в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера», соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

Таблица 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Азот аммонийный	От 50 до 500 включ.	0,14·X	0,19·X	0,37·X
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях				

Таблица 2–Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мкг/дм^3
Азот аммонийный	От 50 до 500 включ.	0,39·X	0,53·X

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.10.773–2013.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР МП **А.Ф. Ковалев**

2

gost.e-ecolog.ru