МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.772–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА АММОНИЙНОГО В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего

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 29.09.2013

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун», свидетельство об аттестации методики № 18.05.772/01.00305–2011/2013 выдано 09.07.2013

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.772–2013 от 10.10.2013

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243–92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Аммонийный азот» (С. 109–126)

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 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 7
11 Установление градуировочных зависимостей 12
12 Контроль стабильности градуировочной характеристики 13
13 Выполнение измерений 14
14 Вычисление результатов измерений 14
15 Контроль качества результатов измерений 15
Приложение А (обязательное) Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия 19
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+, АР3-N-NH_4^+ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации азота аммонийного в морских водах 22
Библиография 28

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 в виде индофенолового синего

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 – пробы) в диапазоне от 20,0 до 1500,0 мкг/дм^3 фотометрическим методом.

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

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 нормативные документы:

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 А2, А3 (приложение А), Б3, Б4 (приложение Б).

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 при принятой вероятности P = 0,95

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 методики (границы, в которых находится погрешность) ±Δ, мкг/дм^3
От 20,0 до 100,0 включ.	0,14•X	0,19•X	0,38•X
Св. 100,0 до 1500,0 включ.	0,02•X + 3,96	0,03•X + 5,54	0,06•X + 10,86

3.2 При выполнении измерений в разбавленных пробах погрешность измерения не превышает величины $\pm\Delta_р$, вычисляемой по формуле

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

где $\pm\Delta$ – 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 630 нм с пределом абсолютной допускаемой погрешности коэффициента пропускания не более 1 %, с кюветами с длиной оптического слоя 10 и 50 мм;

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

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

– pH-метр любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом) с погрешностью измерения pH, не превышающей ± 0,01 ед.pH.

– государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7786-2000 (далее ГСО);

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

– бюретка не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см^3 – 2 шт.;

– пипетка с одной меткой по ГОСТ 29169-91 не ниже 2-го класса точности вместимостью 50 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 не ниже 2-го класса точности с притертой пробкой вместимостью 1000 см^3 – 2 шт., 500 см^3 – 2 шт., 250 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт., 50 см^3 – 21 шт.;

– колбы конические по ГОСТ 25336-82 исполнения 2 с притертыми пробками вместимостью 50 $см^3$ – 20 шт., 100 $см^3$ – 3 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 1 шт. 100 $см^3$ – 1 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ – 1 шт., 200 $см^3$ – 2 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:

– калий йодистый (иодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а;

– калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. или калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 6-09-2540-72;

– реактив Несслера по ТУ 6–09–2089–77, ч.д.а.;

– натрий пентацианонитрозилферрат (II) 2-водный (нитропруссид натрия) $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, ч.д.а по ТУ 6-094224-76;

– натрий лимоннокислый 5,5-водный (цитрат натрия), по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.;

– натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный, по ГОСТ 27068-86, ч.д.а. или натрий серноватистокислый, стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 6-09-2540-72;натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.;

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

– кислота салициловая по ГОСТ 624-70, техническая;

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

– кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.;

– кислота борная по ГОСТ 9656-75, х.ч.;

– кислота лимонная по ГОСТ 3652-69, х.ч.;

– крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.;

– фенол по ТУ 6-09-40-3245-90, ч.д.а.;

– хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный;

– 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

Фотометрический метод определения массовой концентрации азота аммонийного основан на реакции взаимодействия аммиака в щелочной среде с натрием хлорноватистокислым (гипохлоритом натрия) с образованием монохлорамина, который в присутствии фенола и иона нитропруссида дает индофеноловый синий [1].

Максимум оптической плотности в спектре полученного при этом синего красителя наблюдается при длине волны 630 нм.

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 правилах [2].

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.

6.4 Работу с кристаллическим фенолом следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу, его следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

6.5 Непригодный к использованию раствор фенола сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

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.

8.3 Присутствие гуминовых кислот в пробах определению не мешает. При анализе проб с содержанием сероводорода более 2 мг/дм^3 (1,3 см^3/дм^3) рекомендуется применять метод определения азота аммонийного с реактивом Несслера.

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 ºС 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 10.2.13. Раствор кипятят в открытой колбе или стакане до уменьшения объема вдвое.

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

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.

Безаммиачную воду используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

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 «А»

Для приготовления реактива «А» 35 г фенола и 0,400 г натрия нитропруссида растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 в безаммиачной дистиллированной воде, раствор доводят до метки.

При хранении в холодильнике при 2-4°С раствор устойчив, пригоден до появления зеленоватой окраски.

10.2.2 Раствор натрия серноватистокислого (тиосульфата натрия) с молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3

При использовании стандарт-титра тиосульфата натрия его растворяют в безаммиачной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3 и доводят объем до метки.

При приготовлении раствора из соли навеску 6,2 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в безаммиачной воде и доводят объем раствора до метки на колбе.

В качестве консерванта к полученному раствору добавляют 3 см^3 хлороформа. Перед применением раствор выдерживают не менее 5 сут.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают в соответствии с 10.2.4 не реже одного раза в месяц.

Хранят в склянке из темного стекла, с плотно притертой пробкой.

10.2.3 Раствор калия двухромовокислого (дихромата калия) с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3

При использовании стандарт-титра дихромата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3, затем пипеткой отбирают 50 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления раствора из навески 0,4904 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1-2 ч, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

10.2.4 Раствор серной кислоты 1:4

Для приготовления раствора 100 см^3 концентрированной серной кислоты смешивают с 400 см^3 дистиллированной воды.

10.2.5 Определение концентрации раствора тиосульфата натрия

В колбу для титрования вносят 80-90 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3, добавляют 1 г сухого калия йодистого и 10 см^3 раствора серной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабо-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют титрование и, если расхождение между величинами объемов титранта не более 0,05 см^3, за результат принимают их среднее значение.

В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3.

Молярную концентрацию тиосульфата натрия $C_т$, моль/дм^3, находят по формуле

$$C_т = \frac{C_д \cdot V_д}{V_т}, \qquad (2)$$

где $C_д$ - молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм^3;

$V_д$ - объём раствора дихромата калия, взятый для титрования, см^3;

$V_т$ - объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3.

10.2.6 Раствор крахмала 0,5%-ный

В колбе вместимостью 100 см^3 0,5 г крахмала растворимого взбалтывают с 15-20 см^3 дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80-85 см^3 кипящей дистиллированной воды и кипятят еще 2-3 мин. После охлаждения консервируют добавлением 2-3 капель хлороформа или нескольких кристалликов салициловой кислоты. Раствор используют до помутнения.

10.2.7 Раствор гидроокиси натрия с молярной концентрацией 0,45 моль/дм^3

В колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 1,8 г гидроокиси натрия в 100 см^3 безаммиачной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.2.8 Раствор соляной кислоты 2:1

Для приготовления раствора 200 см^3 концентрированной соляной кислоты смешивают с 100 см^3 дистиллированной воды.

10.2.9 Основной раствор натрия хлорноватистокислого (гипохлорита натрия)

Основной раствор гипохлорита натрия готовят в соответствии с приложением А.

Раствор можно длительно (не менее 1 года) хранить в холодильнике в темной склянке с притертой пробкой, упакованной в полиэтиленовый пакет. Перед применением необходимо проверить массовую долю активного хлора в растворе по 10.2.10.

Примечание – Раствор рекомендуется готовить в вытяжном шкафу.

10.2.10 Определение массовой доли активного хлора в основном растворе гипохлорита натрия

В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ приливают пипеткой 1 $см^3$ основного раствора гипохлорита натрия, добавляют 50 $см^3$ безаммиачной воды, 0,5 г йодида калия и 1 $см^3$ соляной кислоты 2:1. Выделившийся йод, после тщательного перемешивания, титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Массовую долю активного хлора в растворе вычисляют по формуле

$$C_{ах} = 3,55 \cdot C_т \cdot V_т, \quad (3)$$

где $C_{ах}$ – массовая доля активного хлора, %;

$C_т$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$;

$V_т$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, $см^3$.

10.2.11 Реактив «Б»

Реактивом Б является раствор гипохлорита натрия в гидроокиси натрия, содержащий около 0,14 % активного хлора.

Основной раствор гипохлорита натрия в количестве 28 $см^3$ разбавить рассчитанным количеством раствора гидроокиси натрия, приготовленного по 10.2.7. Количество раствора гидроокиси натрия рассчитывают по формуле

$$V_{NAOH} = 200 \bullet C_{ах} - 28, \quad (4)$$

где V_{NAOH} – объем раствора гидроокиси натрия для разбавления основного раствора гипохлорита, $см^3$.

$C_{ах}$ – массовая доля активного хлора, рассчитанная по формуле (2), %.

Примечание – Приготовленный раствор гипохлорита натрия хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. При хранении в холодильнике раствор устойчив в течение 5 сут. Перед применением необходимо определить массовую долю активного хлора в растворе по 10.2.10.

10.2.12 Буферный раствор

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 добавляют 66,7 г натрия лимоннокислого 5,5-водного, 34 г борной кислоты, 30 г гидроокиси натрия и 19,4 г лимонной кислоты и растворяют в безаммиачной воде, раствор доводят до метки.

Перед применением необходимо проконтролировать pH буферного раствора с помощью pH-метра. Водородный показатель раствора должен находиться в диапазоне от 10,5 до 11,0 ед. pH. При отклонении в ту или иную сторону, необходимо приготовить новый буферный раствор.

При хранении в холодильнике при 2-4°С в склянке с притертой пробкой раствор устойчив.

10.2.13 Раствор натрия гидроокиси и натрия углекислого, 1.5 %

В стакане вместимостью 200 см^3 растворяют 1,5 г натрия гидроокиси и 1,5 г натрия углекислого 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 градуировочных растворов

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

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и переносят её содержимое в сухую чистую пробирку. С помощью дозатора лабораторного с насадкой 5 см^3 или чистой 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 азота аммонийного в градуировочном растворе № 1 составляет 10 мг/дм^3. Раствор хранят не более 5 дней.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 дозатором лабораторным с насадкой 10 см^3 или пипеткой с одной меткой отбирают 10 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Массовая концентрация азота аммонийного в градуировочном растворе № 2 составляет 1,0 мг/дм^3. Раствор хранению не подлежит.

10.4.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы хлорида аммония, приготовленные в соответствии с приложением Б.

11 Установление градуировочных характеристик

11.1 Для выполнения измерений устанавливают градуировочные характеристики в двух диапазонах массовых концентраций азота аммонийного.

Диапазон 1 для определения массовых концентраций азота аммонийного от 20 до 100 мкг/дм^3.

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью дозатора лабораторного с насадками 1 и 5 см^3 или градуированных пипеток 1, 2 и 5 см^3, приливают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией азота аммонийного 1,0 мг/дм^3. Объемы растворов доводят до меток на колбах безаммиачной водой.

Массовая концентрация азота аммонийного в полученных растворах составит соответственно 0; 20; 40; 60; 80; 100 мкг/дм^3.

Диапазон 2 для массовых концентраций азота аммонийного от 100 до 1000 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; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,5 см^3 градуировочного раствора № 1 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; 100; 200; 400; 600; 800; 1000; 1200; 1500 мкг/дм^3.

Каждый образец для градуировки готовят в тройной повторности.

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

Растворы для градуировки с концентрацией азота аммонийного от 10 до 100 мкг/дм^3 измеряют в кювете с длиной оптического слоя 50 мм, образцы с концентрацией от 100 до 1500 мкг/дм^3 в кювете с длиной оптического слоя 10 мм относительно безаммиачной воды, которая использовалась для приготовления образцов для градуировки. 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 для каждой градуировочной характеристики). Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одного диапазона измерений, если второй диапазон не будет использован для расчета результатов анализа в данной серии проб.

12.2 Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия

$$|X - C| \le \sigma_R , \qquad (5)$$

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 (5), устанавливают новую градировочную зависимость.

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 новые градировочные характеристики.

13 Выполнение измерений

Подготовку к измерениям проводят в вытяжном шкафу. В колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$ приливают 25 $см^3$ пробы морской воды и добавляют последовательно 1,5 $см^3$ буферного раствора и по 0,7 $см^3$ реактивов А и Б. После каждого добавления колбу закрывают пробкой и раствор тщательно перемешивают.

Закрытую колбу оставляют стоять в темноте при комнатной температуре на 12-14 ч (как правило, до следующего дня).

В зависимости от интенсивности окраски оптическую плотность раствора измеряют в кюветах с длиной оптического слоя 10 или 50 мм при длине волны 630 нм относительно безаммиачной воды

Примечание – Если интенсивная голубая окраска появляется в течение 40-60 мин, проводят повторное определение, разбавляя анализируемую пробу безаммиачной водой в 5-10 раз (или более, в зависимости от интенсивности окраски).

Одновременно с серией проб воды выполняют анализ холостой пробы, в качестве которой берут 50 $см^3$ безаммиачной воды. Оптическая плотность холостой пробы в кюветах длиной 50 мм не должна превышать 0,1. Большее значение указывает на загрязнение безаммиачной воды ионами аммония.

14 Вычисление результатов измерений

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

$$A_x = A - A_1, \quad (6)$$

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, соответствующее полученному значению оптической плотности A_x.

14.2 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0,95), \quad (7)$$

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 15,0 мкг/дм^3».

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

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

$$X_{NH4} = 1,29\,\bar{X}, \quad (8)$$

15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Общие положения

15.1.1 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 20,0 до 100,0 включ.	0,39•X	0,53•X
Св. 100,0 до 1500,0 включ.	0,06•X + 11,0	0,08•X + 15,35

15.1.2 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 $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$; $R_л = 0{,}84R$; $\sigma_{Rл} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$

15.1.3 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.

15.2 Оперативный контроль повторяемости

15.2.1 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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (9)$$

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

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r, \quad (10)$$

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

15.2.2 При невыполнении условия (10) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

15.3 Контроль погрешности выполнения измерений

15.3.1 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят с использованием метода добавок путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К$.

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

$$К_к = |\bar{X}' - \bar{X} - C|, \quad (11)$$

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.

15.3.2 Норматив контроля погрешности $К$, мкг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}, \quad (12)$$

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.

15.3.3 Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \le K, \qquad (13)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А
(обязательное)
Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия

А.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру получения концентрированного раствора гипохлорита натрия

А.2 Оборудование, вспомогательные устройства и материалы

А.2.1 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г;
А.2.2 колба двугорлая термостойкая типа КГУ-2 по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250 $см^3$ – 2 шт.;
А.2.3 склянка типа СПТ (Тищенко) по ГОСТ 25336–82;
А.2.4 воронка капельная типа ВК 50 по ГОСТ 25336–82;
А.2.5 холодильник типа ХШ по ГОСТ 25336–82;
А.2.6 трубка хлоркальциевая по ГОСТ 25336–82, типа ТХ–П;
А.2.7 шкаф вытяжной общелабораторного назначения;
А.2.8 электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева;
А.2.9 трубки соединительные резиновые.

А.3 Исходные компоненты

А.3.1 Калий марганцовокислый (калия перманганат) по ГОСТ 20490–75, х. ч. или ч.д.а.;
А.3.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.;
А.3.3 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а;
А.3.4 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, х.ч. или ч.д.а.

А.4 Требования безопасности

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

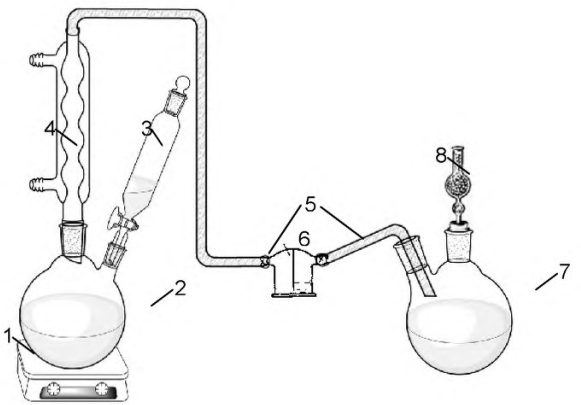
А.5 Требования к квалификации операторов

Процедуру может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

А.6 Процедура получения концентрированного раствора гипохлорита натрия

Для получения раствора гипохлорита натрия в вытяжном шкафу собирают установку, изображенную на рисунке А.1. Соединения должны быть герметичными и выполнены так, чтобы длина резиновых трубок была

минимальна. Склянка Тищенко должна быть заполнена серной кислотой на 1/2.



1 – электроплитка; 2 – двугорлая колба с перманганатом калия; 3 – капельная воронка с соляной кислотой; 4 – холодильник шариковый; 5 – шланги (резиновые или полихлорвиниловые); 6 – склянка Тищенко с серной кислотой; 7 – двугорлая колба-приёмник с раствором едкого натра; 8 – хлоркальциевая трубка с твёрдым NaOH.

Рисунок А. 1 – Схема установки для получения гипохлорита натрия

В двугорлую колбу помещают 25 г перманганата калия, к которому по каплям из капельной воронки прибавляют 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. В колбу приёмник помещают 100 $см^3$ безаммиачной воды, в которую добавлено 4 г гидроокиси натрия.

При добавлении соляной кислоты к перманганату калия выделяется газообразный хлор, который, в основном, поглощается в склянке-приемнике. Пропускание хлора ведут до практически полного прекращения его выделения (2-3 ч). Ускорить реакцию можно слабым нагреванием, но не следует допускать слишком бурного выделения хлора, поскольку он при этом не будет достаточно эффективно поглощаться в склянке-приемнике. При эффективном поглощении раствор в склянке постепенно становится зеленовато-желтым. При достаточно полном протекании реакции и поглощении хлора в склянке-приемнике можно получить раствор с концентрацией активного хлора 2-4 % и более.

По окончании реакции отсоединяют склянку-приемник, добавляют в нее понемногу сухой гидроокиси натрия до исчезновения явной желтой окраски, затем добавляют еще 2 г гидроокиси натрия и перемешивают.

А.7 Условия хранения

Приготовленный раствор гипохлорита хранят в темной склянке, упакованной в полиэтиленовый пакет, в холодильнике при 2-4 °С в течение года или более, периодически проверяя концентрацию активного хлора (1-2 раза в мес).

Приложение Б
(рекомендуемое)
Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+, АР3-N-NH_4^+ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации азота аммонийного в пробах морских вод

Б.1 Назначение и область применения

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

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

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

Условное обозначение аттестованного раствора	Метрологические характеристики аттестованных растворов		Срок годности
	Аттестованное значение массовой концентрации азота аммонийного, мг/дм^3	Границы погрешности массовой концентрации азота аммонийного (P=0,95), мг/дм^3	
АР1-N-NH_4^+	500,0	2,6	Не более 6 мес
АР2-N-NH_4^+	10,00	0,07	Не более 5 сут
АР3-N-NH_4^+	1,000	0,008	Хранению не подлежит

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

Б.3.2 Колбы мерные по ГОСТ 1770–74, 2 класса точности, вместимостью 100 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.;

Б.3.3 Дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, с варьируемым объемом с наконечниками 5 и 10 $см^3$ или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169–91, 2 класса точности, вместимостью 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.;

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

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

Б.3.6 Шпатель пластмассовый;

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

Б.3.8 Промывалка;

Б.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.4 Реактивы для приготовления аттестованных растворов

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

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

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

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.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 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/$дм^3$.

Б.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/$дм^3$.

Б.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+

Дозатором лабораторным с насадкой 10 $см^3$ или пипеткой с одной меткой отбирают 10 $см^3$ раствора АР2-N-NH_4^+, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, 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 1,00 $мг/дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.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

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

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

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

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

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

Б.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

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

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

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

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

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

Б.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+

Аттестованное значение массовой концентрации азота аммонийного C_3, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_3} \quad , \qquad (Б.5)$$

где V_2 – объем раствора АР2-N-NH_4^+, отбираемый пипеткой, см^3;

V_3 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности Δ_3, мг/дм^3, приготовления аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2} \quad , \qquad (Б.6)$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-N-NH_4^+ значение массовой концентрации азота нитратного, мг/дм^3;

Δ_2 – предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-$NH_4^+O_3$, мг/дм^3;

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

V_1 – объем раствора АР2-N-NH_4^+, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, 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 АР3-N-NH_4^+ составляют

$$\Delta_3 = 1{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}07}{10{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}008 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации операторов

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

Б.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.

Б.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.

Аттестованный раствор АР3-N-NH_4^+ используют в день приготовления, хранению не подлежит.

Библиография

[1] Chemical methods for use in marine environmental monitoring/Manual and Guides, N 12.—IOC, UNESCO, 1983, p. 29-36

[2] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983.

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

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	заменен-ной	новой	аннули-рованной			внесе-ния измене-ния	введе-ния измене-ния

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 № 18.05.772/01.00305–2011/2013

Массовая концентрация азота аммонийного в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего,

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 52.10.772–2013 «Массовая концентрация азота аммонийного в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего» (31 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 методики установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней 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
№ 18.05.772/01.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.772–2013 «Массовая концентрация азота аммонийного в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего»,
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 20 до 100 включ. Св.10 0 до 1500 включ.	0,14·X 0,02·X+3,96	0,19·X 0,03·X+5,54	0,38·X 0,06·X +10,86

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

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

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мкг/м^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 20 до 100 включ. Св.10 0 до 1500 включ.	0,39·X 0,06·X +11,0	0,53·X 0,08·X +15,35

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 52.10.772–2013.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР МП **А.Ф. Ковалев**

gost.e-ecolog.ru