ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



_____ В.В.Новиков
_____ 2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА ОБЩЕГО МЕТОДОМ КЬЕЛЬДАЛЯ В ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД, ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЯХ, ГРУНТАХ ТЕПЛИЧНЫХ И ПОЧВАХ

ПНД Ф 16.1:2:2.3.82-2013

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Заместитель директора ФБУ «ФЦАО»  А.Б. Сучков

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22
Телефон/факс: (495) 439-52-13
Электронный адрес: gost.e-ecolog.ru
Адрес сайта: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику определения азота общего методом Кьельдаля в осадках сточных вод. Методика может быть использована для анализа органических удобрений, грунтов тепличных, почв. Диапазон измеряемых значений от 0,2 % до 10 % в расчете на сухую пробу.

Поскольку вклад нитратного и нитритного азота (N_{NO3} и N_{NO2}) в содержание общего азота в указанных выше анализируемых объектах незначителен, то их содержанием пренебрегают и за общий азот принимают содержание азота органического ($N_{орг}$) и аммонийного (N_{NH4}). Вклад последнего обычно не превышает (0,1 – 0,2) % в расчете на сухое вещество.

Настоящий нормативный документ разработан на основе действующих нормативных и методических документов, дополняя их процедурами подготовки проб к анализу с использованием современного лабораторного оборудования.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении 1.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4919.1-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9656-75 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26712-94 Удобрения органические. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 26715-85 Удобрения органические. Методы определения общего азота

ГОСТ 26716-85 Удобрения органические. Методы определения аммонийного азота

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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

ГОСТ Р ИСО 13528-2010 Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерения, значение показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Диапазон измеряемых концентраций, % $N_{общ}$	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости, (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
от 0,2 до 1 включ.	10	14	28
св. 1 до 10 включ.	7	10	20
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на минерализации пробы при нагревании с концентрированной серной кислотой в присутствии перекиси водорода с последующей отгонкой аммиака в раствор борной кислоты и определении содержания аммоний-ионов в отогнанном растворе титрованием раствором серной кислоты в присутствии смешанного индикатора.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Баня водяная, или плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919.

5.1.2 Бюретка вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 29251;

Примечание – Допускается использовать цифровые титраторы, например, фирмы BRAND и др.

5.1.3 Весы лабораторные аналитические по ГОСТ Р 53228 специального или высокого класса точности;

5.1.4 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336;

5.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501;

5.1.6 Дозаторы медицинские лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) или ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объёмом дозирования по ГОСТ 28311;

5.1.7 Капельница лабораторная по ГОСТ 25336;

5.1.8 Колбы мерные вместимостью 250 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности;

5.1.9 Колбы конические вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336;

5.1.10 Лабораторная мельница любого типа для твердых объектов или фарфоровая ступка по ГОСТ 9147;

5.1.11 Ложка фарфоровая по ГОСТ 9147;

5.1.12 Минерализатор с термоблоком, обеспечивающим нагрев образцов до температуры (350 ± 20) °С в термостойких тубах (схема устройства и порядок работы прибора приведены на примере прибора фирмы Gerhardt (Германия) в приложении 2);

5.1.13 Пакеты полиэтиленовые для отбора и хранения образцов;

5.1.14 Палочки стеклянные длиной (15 – 20) см;

5.1.14 Пипетки градуированные вместимостью 5 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности;

5.1.15 Сито лабораторное с диаметром отверстий 1 мм;

5.1.16 Стаканы вместимостью 100 и 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336;

5.1.17 Установка для отгонки аммиака автоматическая (схема устройства и порядок работы приведены на примере прибора фирмы Gerhardt (Германия) в приложении 3);

Примечание – Допускается проводить отгонку аммиака с помощью стеклянной установки для перегонки, состоящей из испарительной колбы вместимостью 250 $см^3$, насадки Кьельдаля, холодильника с прямой трубкой, аллонжа и конической колбы-приемника или с помощью аппарата Кьельдаля на шлифах (ТУ 25-11.1111). Отгонку проводят по ГОСТ 26715.

5.1.18 Флаконы из темного стекла вместимостью 1000 $см^3$ (для хранения растворов реактивов);

5.1.19 Флаконы пластиковые вместимостью 500 и 1000 $см^3$ (для хранения проб);

5.1.20 Фильтровальная бумага;

5.1.21 Холодильник бытовой, любой модели, обеспечивающий хранение проб при температуре (2 – 10) °С;

5.1.22 Цилиндры мерные вместимостью 50; 100; 1000 и 2000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности;

5.1.23 Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147;

5.1.24 Шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий температуру (105 ± 2) °С;

5.1.25 Шпатель или совок.

Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять значение pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 6-09-1181;

5.2.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты), (далее – вода дистиллированная);

5.2.3 Индикатор смешанный кислотно-основной (pH 5,4) по ГОСТ 4919.1;

5.2.4 Кислота борная, ч.д.а. по ГОСТ 9656;

5.2.5 Кислота серная, ос.ч. по ГОСТ 14262;

5.2.6 Кислота серная, стандарт-титр по ТУ 2642-001-33813273;

5.2.7 Метиленовый голубой по ТУ 6-09-29;

5.2.8 Метиловый красный по ТУ 6-09-4070;

5.2.9 Натрий гидроокись (гидроксид натрия), ч.д.а. по ГОСТ 4328;

5.2.10 Перекись водорода по ГОСТ 177, медицинская;

5.2.11 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования по технике безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила по электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение сотрудников безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие специальное среднее или высшее образование химического профиля, владеющие техникой перегонки жидкостей и титриметрического анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28) °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб осуществляют по ГОСТ 26712, ГОСТ 17.4.4.02, ГОСТ 17.4.3.01 в полиэтиленовый пакет или пластиковую банку. Масса твердой отбираемой пробы должна быть не менее 100 г, объем жидкой пробы должен быть не менее 1000 $см^3$. Пробу с исходной влажностью хранят в холодильнике не более одного месяца при температуре не выше 10 °С.

9.2 Твердую пробу высушивают до воздушно-сухого состояния при температуре и влажности лабораторного помещения. Выбирают включения – корни растений, камни, стекло и др. Высушенную пробу измельчают на лабораторной мельнице или в фарфоровой ступке и просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм до тех пор, пока вся проба не пройдет через сито. Пробу тщательно перемешивают и распределяют на фильтровальной бумаге на ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Затем совком или шпателем отбирают приблизительно по 20 г из пяти разных точек, равномерно расположенных по площади, на всю глубину слоя. Отобранные пробы объединяют.

9.3 Пробу жидкого органического удобрения или осадка сточных вод с влажностью более 90 %, объемом не менее 250 $см^3$, перемешивают с помощью шпателя или фарфоровой ложки, отбирают из трех слоев (верхнего, среднего и нижнего) порциями приблизительно по 50 $см^3$, помещают в фарфоровую чашку и высушивают при температуре окружающей среды.

9.4 Подготовленную для анализа пробу (по 9.2 или 9.3) можно хранить при температуре окружающей среды в полиэтиленовом пакете или пластиковом флаконе в течение двух месяцев.

9.5 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

– цель анализа;

– место, дата и время отбора;

– шифр пробы;

– должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка прибора

Минерализатор, систему откачки кислых паров и систему отгонки аммиака готовят в соответствии с инструкциями по эксплуатации (приложения 3, 4).

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Раствор метилового красного массовой доли 0,2 %

(0,20 ± 0,01) г индикатора метилового красного растворяют в 100 $см^3$ этилового спирта. При необходимости допускается нагревание.

10.2.2 Раствор метиленового голубого массовой доли 0,1 %

(0,10 ± 0,01) г индикатора метиленового голубого растворяют в 100 $см^3$ этилового спирта при слабом нагревании.

10.2.3 Раствор смешанного кислотно-основного индикатора

Смешивают равные объемы 0,2 % спиртового раствора метилового красного и 0,1 % спиртового раствора метиленового голубого. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

10.2.4 Раствор борной кислоты массовой доли 2 %

(40,0 ± 0,1) г борной кислоты растворяют в 1960 $см^3$ дистиллированной воды. В случае, если кислота плохо растворяется, раствор рекомендуется немного подогреть при перемешивании. Раствор переливают в пластиковую емкость установки для отгонки аммиака. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре окружающей среды.

10.2.5 Раствор серной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненную дистиллированной водой, вносят содержимое ампулы стандарт-титра. После охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

10.2.6 Раствор гидроксида натрия массовой доли 32 %

(640 ± 1) г гидроксида натрия растворяют небольшими порциями при непрерывном перемешивании в 1360 $см^3$ дистиллированной воды в термостойком стакане вместимостью 2000 $см^3$. После охлаждения раствор переливают в пластиковую емкость установки для отгонки аммиака. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

10.2.7 Раствор гидроксида натрия массовой доли 10 % для системы откачки кислых паров

(100 ± 1) г гидроксида натрия растворяют небольшими порциями при непрерывном перемешивании в 900 $см^3$ дистиллированной воды в термостойком стакане вместимостью 2000 $см^3$. После охлаждения раствор переливают во флакон системы откачки кислых паров. Пригодность раствора проверяют каждый раз перед проведением минерализации с помощью универсальной индикаторной бумаги. Значение pH раствора не должно быть меньше 10 единиц pH. В противном случае раствор готовят заново.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Минерализация проб

Пробу (9.2 или 9.3) высушивают до постоянной массы при температуре (105 ± 2) °С в сушильном шкафу.

Примечание – Допускается для определения массовой доли общего азота использовать сухой остаток навески пробы после определения массовой доли влаги.

Навеску абсолютно сухой пробы (1,000 ± 0,001) г, помещают в тубу для минерализации, установленную в штатив минерализатора, прибавляют 20 см^3 концентрированной серной кислоты и 4 см^3 перекиси водорода и оставляют на 12 – 16 часов. Затем добавляют еще 4 см^3 перекиси водорода.

Одновременно с каждой серией образцов в штатив устанавливают пустую тубу для холостой пробы, в которую добавляют все реактивы, используемые при минерализации. Далее холостую пробу проводят через все стадии анализа в соответствии с 11.2.

Штатив с тубами помещают в блок минерализации, присоединяют к системе откачки кислых паров и задают температуру (350 ± 20) °С. Нагревание продолжают до обесцвечивания осадка и осветления раствора (обычно 3 – 3,5 часа). Далее смесь нагревают ещё в течение получаса. Затем отключают нагрев минерализатора, поднимают штатив с тубами на верхнюю консоль и оставляют до полного остывания.

11.2 Отгонка аммиака и определение азота общего

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 наливают приблизительно 50 см^3 дистиллированной воды. Из тубы минерализат количественно переносят в мерную колбу и заполняют её приблизительно на 2/3 объёма. После охлаждения содержимого колбы объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Цилиндром отмеривают 50 см^3 полученного раствора минерализата и переносят в чистую стеклянную тубу, которую устанавливают в аппарат для отгонки аммиака. При запуске программы в тубу с пробой автоматически дозируется раствор гидроксида натрия, приготовленного по 10.2.6 и подогретая в парогенераторе дистиллированная вода. Отгоняют аммиак в коническую колбу-приемник, куда предварительно (в зависимости от конструкции дистиллятора автоматически или вручную) дозируется приблизительно 15 см^3 раствора борной кислоты, приготовленного по 10.2.4. После окончания отгонки содержимое приемника титруют раствором серной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3 в присутствии смешанного кислотно-основного индикатора до перехода зеленой окраски в малиновую.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Массовую долю общего азота в сухой пробе (X_N, %) рассчитывают по формуле

$$X_N = \frac{(V_1 - V_0) \cdot 0{,}0014 \cdot 250 \cdot 100}{V_2 \cdot m} + X_{N(NH4)},$$

где

0,0014 – масса азота, соответствующая 1 см^3 раствора серной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3, г;

V_1 – объем раствора серной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см^3;

V_0 – объем раствора серной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3;

250 – общий объем раствора минерализата, см^3;

V_2 – объем минерализата, взятый для отгонки (50 см^3), см^3;

m – масса навески анализируемого образца, г;

$X_{N(NH4)}$ – массовая доля аммонийного азота, % на сухой продукт. Определение проводят по ГОСТ 26716 (для пробы с исходной влажностью).

За результат анализа принимают результат единичного определения.

Результат определения массовой доли общего азота в сухой пробе пересчитывают (при необходимости) на пробу с исходной влажностью, умножая на коэффициент, который вычисляют по формуле согласно ГОСТ 26712

$$K = \frac{100 - W}{100},$$

где W – массовая доля влаги, %.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений, в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \% \text{ при } P = 0,95,$$

где Δ – погрешность результата измерения, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X,$$

где δ – значение показателя точности, % (таблица 1).

Результаты измерений округляют с точностью:

при содержании от 0,2 % до 1,0 % — 0,01 %

при содержании свыше 1,0 % — 0,1 %

14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения r приведены в таблице 2.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения R приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Массовая доля общего азота, % $N_{общ}$	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при m=2 и P=0,95), R, %
от 0,2 до 1 включ.	28	39
св. 1 до 10 включ.	20	28

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 При регулярном выполнении анализов контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает контроль стабильности результатов измерений с использованием контрольных карт путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности.

Периодичность контроля устанавливают в зависимости от объема аналитических работ и регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцом для контроля (ОК) является специально подготовленная проба объекта, который регулярно анализируется в лаборатории (осадок сточных вод или почва или грунт или органическое удобрение) с характерным для данного объекта содержанием азота общего.

ОК готовят в количестве, необходимом для проведения контроля в течение планируемого отчетного периода. ОК высушивают до воздушно-сухого состояния, измельчают с помощью лабораторной мельницы или ступки, просеивают через сито с размером отверстий 1 мм и распределяют на ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Образец перемешивают путем квартования. Отбирают не менее 5 проб из пяти разных точек и анализируют их в соответствии с методикой в условиях повторяемости для проверки

однородности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 13528. Готовый ОК помещают в пластиковый флакон.

Для установления аттестованных значений азота общего по Кьельдалю выполняют анализ ОК по методике, получая не менее 25 результатов в условиях внутрилабораторной прецизионности (анализы выполняют разные исполнители, в разное время, используя разные партии реактивов). За аттестованное значение принимают среднеарифметическое значение полученных результатов.

Образец для контроля хранят не более 3 лет в герметично укупоренном флаконе при температуре окружающей среды.

Построение контрольных карт и оценку результатов контроля проводят в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6).

15.2 При эпизодическом выполнении анализов по методике проводят оперативный контроль точности. Для этого ОК, приготовленный по 15.1 анализируют с каждой серией рабочих проб.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Результат контрольной процедуры $К_к$ (%) рассчитывают по формуле

$$К_к = |X - C|,$$

где

X – результат анализа, %;

C – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля, %.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К (%) по формуле

$$К = \Delta_л ,$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности результатов анализа.

Примечание – Допускается $\Delta_л$ рассчитывать по формуле $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, где Δ – приписанная характеристика погрешности методики.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

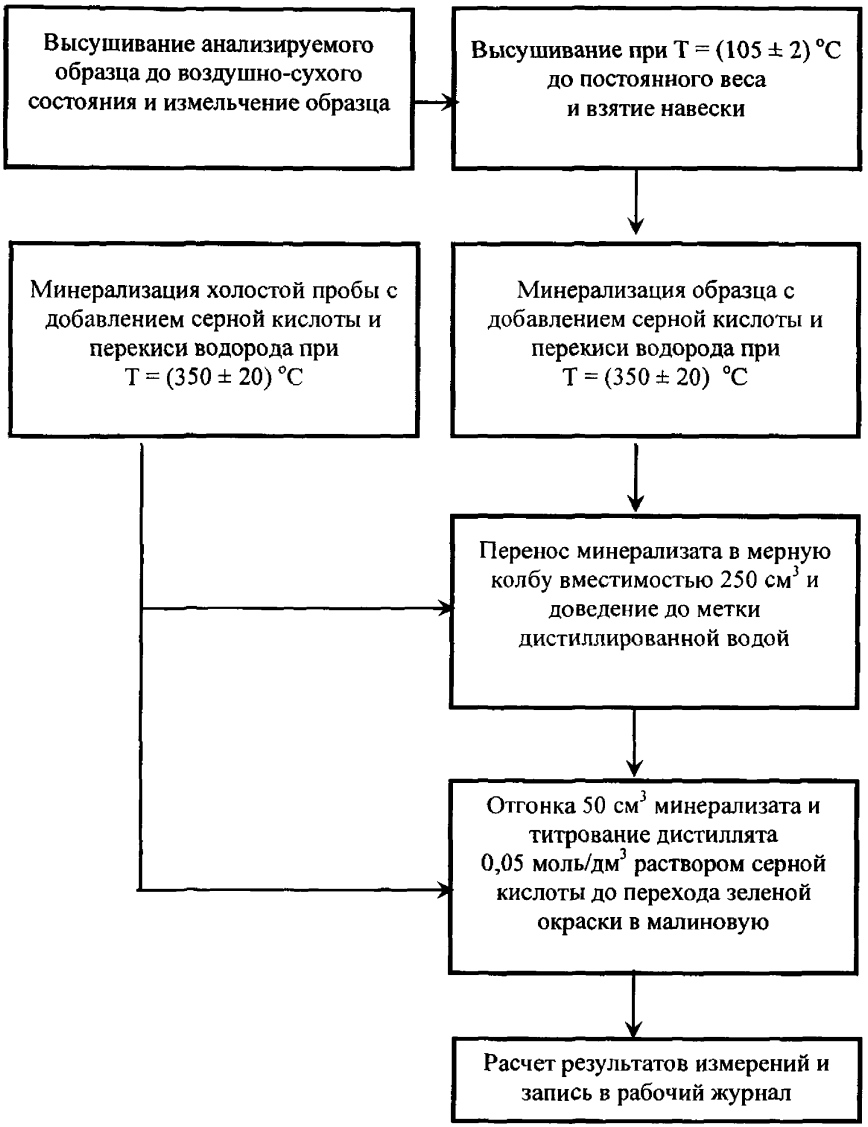
$$К_к \le К ,$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УСТРОЙСТВО И ПОРЯДОК РАБОТЫ МИНЕРАЛИЗАТОРА С ТЕРМОБЛОКОМ И СИСТЕМОЙ ОТКАЧКИ

(на примере оборудования Gerhardt)

1 Устройство минерализатора и системы откачки

Внешний вид системы для проведения минерализации, состоящей из минерализатора, термоблока и системы откачки представлен на рисунке 1 (А и Б).

Блок минерализации (рис. 1 А.) представляет собой алюминиевый корпус с ячейками диаметром 43,5 мм и глубиной 50 мм для установки в них туб с анализируемыми пробами (1). Блок нагревается встроенными термоэлементами. Двухрядная консоль (2) предназначена для установки системы откачки (6) на верхний (нерабочее состояние) или нижний (рабочее состояние) ряд. На нижнюю консоль устанавливают также штатив с тубами (3) по окончании процесса минерализации. После проведения минерализации для защиты прибора от оставшихся на воронках капель кислоты под них подставляют поддон из нержавеющей стали (5). Требуемую температуру минерализации устанавливают с помощью термоблока (4).

Система откачки (рис. 1 Б) позволяет улавливать агрессивные газы и пары серной кислоты, образующиеся в процессе минерализации. Газы и пары через трубку (9) конденсируются и собираются во флаконе, снабженном короткой трубкой (5), а оставшиеся пары, отделяясь от жидкой фазы по полимерной трубке (6), через длинную сливную трубку (4) попадают во флакон (1), заполненный 700 $см^3$ 10 % раствора едкого натрия. Образующиеся при нейтрализации пары воды выходят по трубке (7), через колено (10) и трубку (11) в систему откачки (8). Флаконы для сбора конденсата имеют навинчивающиеся крышки с силиконовым уплотнителем (3). Откачка кислых паров производится ротационным насосом, который питается водопроводной водой (подводка воды на задней стороне блока). Излишки воды от насоса и отработанная вода из системы сбрасываются в канализацию по трубке (12).

2 Порядок работы с минерализатором и системой откачки

Тубы с пробами помещают в штатив и устанавливают в ячейки минерализатора.

Опускают штатив системы откачки на нижний ряд консоли таким образом, чтобы воронки были опущены в тубы, а фторопластовые пластины-крышки закрывали тубу.

Проверяют значение pH раствора во флаконе (1) системы откачки по универсальной индикаторной бумаге. Значение pH не должно быть меньше 10 ед. pH. В противном случае раствор во флаконе следует заменить свежеприготовленным.

Включают воду и блок системы откачки.

Включают термоблок. На дисплее показывается текущая температура блока минерализации. Удерживая кнопку задания температуры «set» кнопками ▲ и ▼ задают требуемую температуру.

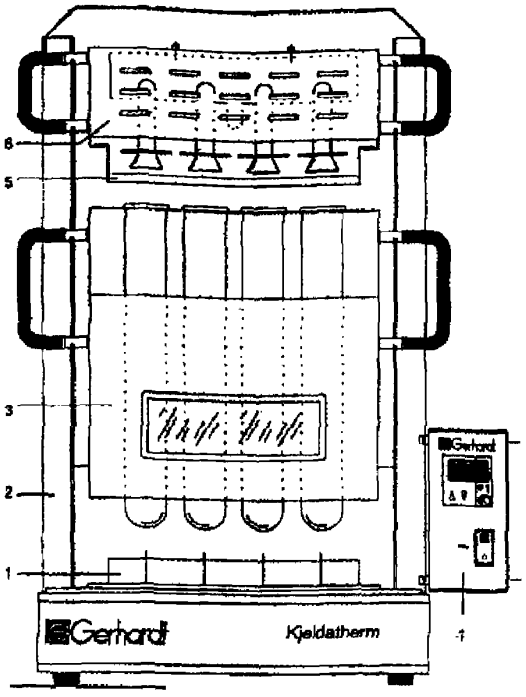
При длительном удерживании кнопки задания температуры показывается заданная температура. Далее температуру изменяют в соответствии с методикой.

После окончания минерализации выключают термоблок.

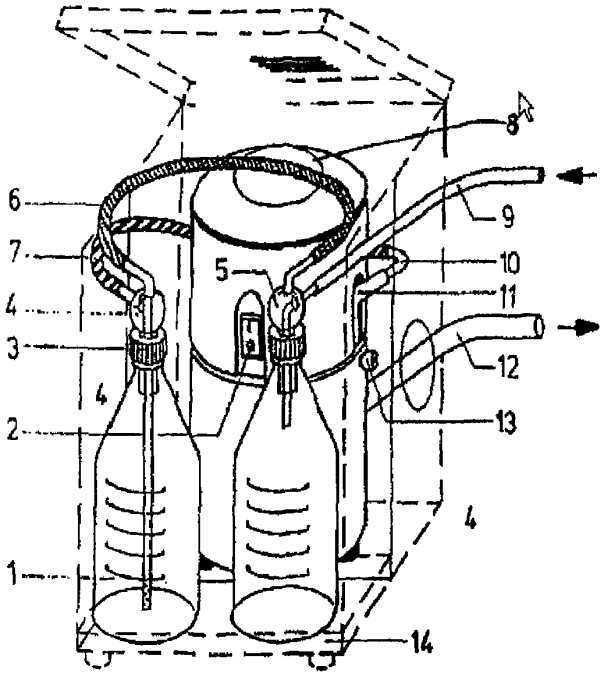
Систему откачки отключают после окончания видимого поглощения паров кислоты, но не раньше, чем через десять минут. Выключают водопроводную воду, питающую систему откачки. Для охлаждения штатив с тубами поднимают на нижний ряд консоли.

3 Профилактика минерализатора

После проведения каждого цикла минерализации стеклянную систему откачки минерализатора переворачивают воронками вверх и заливают моющим раствором (например, хромовой смесью) на 3 – 4 часа. Далее моющий раствор сливают, систему многократно промывают безаммиачной дистиллированной водой и заливают чистой дистиллированной водой на несколько часов. Перед непосредственным проведением минерализации систему желательно предварительно однократно промыть безаммиачной дистиллированной водой.



А



Б

А — 1– корпус блока минерализации; 2 – двухрядная консоль; 3 – штатив для туб; 4 – термоблок (терморегулятор); 5 – поддон для сбора остатков кислоты; 6 – система откачки: состоит из нержавеющего штатива с укрепленной в нем стеклянной трубкой с воронками, снабженными фторопластовыми пластинками-крышками.

Б — 1– стеклянный флакон для поглощения и улавливания паров кислоты; 2–выключатель; 3 – навинчивающаяся крышка с силиконовой прокладкой; 4 – длинная сливная трубка для промывного флакона (с поглотителем 10 % NaOH); 5 – короткая сливная трубка к флакону для сбора конденсата; 6, 7 – соединительные трубки; 8 – система откачки; 9 – трубка, соединяющая с системой откачки минерализатора; 10 – стеклянное колено; 11 – трубка для входа паров; 12 – трубка для отработанной воды; 13 – винт для регулировки всасывания; 14– поддон.

Рис.1 Внешний вид блока минерализации (А) и системы откачки (Б)

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УСТРОЙСТВО И ПОРЯДОК РАБОТЫ С АВТОМАТИЗИРОВАННЫМ БЛОКОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ

(на примере дистиллятора фирмы Gerhardt VAPODEST)

Устройство дистиллятора и порядок работы

Внешний вид блока дистилляции представлен на рисунке 2.

Перед началом работы пластиковые резервуары, соединенные с блоком дистилляции заполняют водой, раствором едкого натрия и борной кислоты. Тубу с пробой, прошедшей минерализацию, устанавливают в дистиллятор с помощью устройства быстрой установки и поддержки тубы (1,2). Уплотнительный конус (4) обеспечивает надежное соединение тубы с распределителем (7). В тубу через трубку (3) подается вода, а через трубку (6), соединяющую насос закачки щелочи с распределителем — раствор NaOH. Накидная гайка с силиконовым уплотнением (5) обеспечивает плотное соединение трубки подвода щелочи и пара. Полипропиленовое соединение (9) соединяет трубку подвода пара на этапе подачи пара с диафрагменным насосом, а по окончании дистилляции, на этапе откачки образца, с перистальтическим насосом (17). Накидная гайка (8) обеспечивает плотное соединение распределителя с конденсатором (10), в который вода для охлаждения подается через трубки, присоединенные с помощью накидных гаек (11). Вентиль (15) открывается при низком давлении в системе и тем самым предотвращает обратное засасывание раствора.

Коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ подставляют под выходную трубку конденсата (18) через которую перистальтическим насосом (16) дозируется раствор борной кислоты (H_3BO_3).

Аппарат для дистилляции включают тумблером (14), задают с помощью клавиатуры (13) требуемую программу дистилляции (см. ниже). Задание и контроль информации по ходу процесса дистилляции высвечивается на дисплее (12).

Пластиковый поддон (19) служит для сбора жидкости, легко снимается и моется.

Перед проведением серии дистилляций и по окончании дистилляции блок промывают по программе промывки.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
(продолжение)

Рекомендации по созданию программы дистилляции

При включении прибора, после прохождения внутренней проверки его готовности на дисплее появляется надпись:

Distillation – 1
Programming – 2

Если требуется провести дистилляцию, то нажимают на клавиатуре 1, задают номер программы и клавишей Enter запускают дистилляцию.

Для создания новой программы выбирают 2. Ниже приведены примеры создания программ для дистилляции:

Надпись на дисплее	Перевод на русский язык	Значение заданного параметра*	
		Программа промывки № 0	Программа дистилляции №1
Add H_3BO_3	Добавка H_3BO_3	0,0 s	0,1 s
Add H_2O	Добавка H_2O	0,6 s	0,6 s
Add NaoH	Добавка NaOH	0,5 s	0,5 s
Reac.time	Время задержки начала дистилляции	00 m 00 s	00 m 00 s
Dist.time	Время дистилляции	03 m 30 s	03 m 30 s
Steam power	Подача пара	100 %	100 %
Suction time	Время откачки	33 s	33 s

** Значения программируемых параметров могут меняться в зависимости от модели дистиллятора*

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
(продолжение)

СХЕМА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО БЛОКА ДИСТИЛЛЯЦИИ

(VAPODEST, фирма Gerhardt)

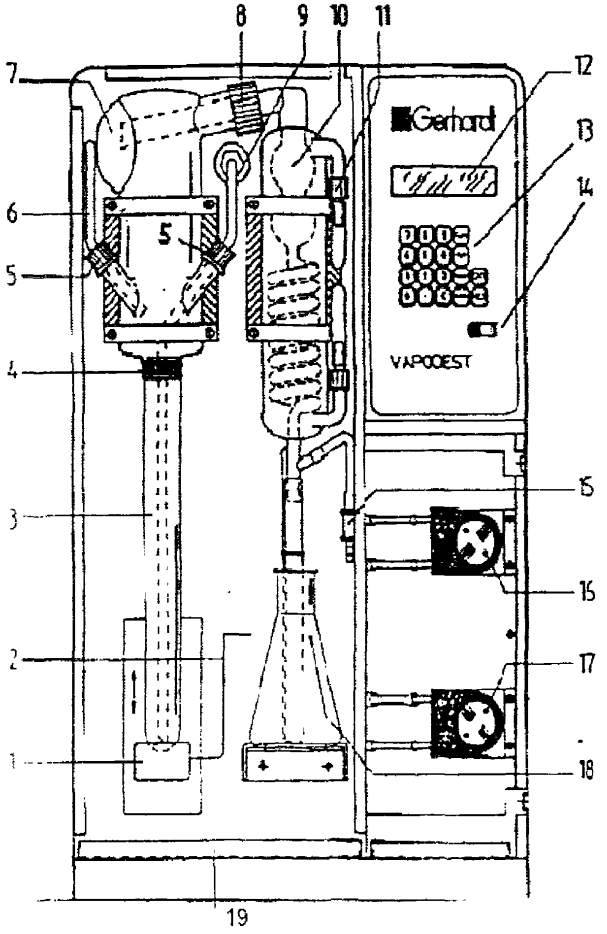


Рис. 2 Внешний вид блока дистилляции

1, 2 – устройство для установки и поддержки тубы; 3 – трубка, по которой подается вода; 4 – уплотнительный конус; 5 – накидная гайка с силиконовым уплотнителем, обеспечивающая плотное соединение трубки подвода щелочи и пара; 6 – трубка, соединяющая насос закачки щелочи с распределителем; 7 – распределитель; 8 – накидная гайка, обеспечивающая плотное соединение распределителя с конденсатором; 9 – полипропиленовое соединение, соединяющее трубку подвода пара с диафрагменным насосом, по окончании дистилляции – с перистальтическим насосом; 10 – конденсатор; 11 – накидные гайки; 12 – дисплей; 13 – клавиатура; 14 – тумблер; 15 – вентиль; 16, 17 – перистальтические насосы; 18 – коническая колба; 19 – пластиковый поддон.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 024/01.00301-2010/2013

Методика определения азота общего методом Кьельдаля в осадках сточных вод, органических удобрениях, грунтах тепличных и почвах,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава осадков сточных вод, органических удобрений, грунтов тепличных и почв,

разработанная Аналитическим центром ЗАО «РОСА» 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1:2:2.3.82-2013 «Методика определения азота общего методом Кьельдаля в осадках сточных вод, органических удобрениях, грунтах тепличных и почвах», 2013 г., на 18 страницах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009**.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **В.В. Новиков**

Дата выдачи: 17 декабря 2013 г.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс: (499) 615-98-63, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6068, 668-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 024/01.00301-2010/2013 об аттестации методики определения азота общего методом Кьельдаля в осадках сточных вод, органических удобрениях, грунтах тепличных и почвах

на 1 листе

Таблица 1 – Диапазон измерения, значение показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Диапазон измеряемых концентраций, % $N_{общ}$	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости, (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
от 0,2 до 1 включ.	10	14	28
св. 1 до 10 включ.	7	10	20
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

Таблица 2 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Массовая доля общего азота, % $N_{общ}$	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при m=2 и P=0,95), R, %
от 0,2 до 1 включ.	28	39
св. 1 до 10 включ.	20	28

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2, дата выдачи: 12.11.2012 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru