ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



В.В. Новиков

09 **2014 г.**

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И ОБЩЕГО АЗОТА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА

ПНД Ф 14.1:2:3:4.279-14

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2014 г.

gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа проб воды с целью определения общего и растворённого органического углерода и общего азота методом высокотемпературного окисления с использованием анализаторов углерода и азота. Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые (в том числе расфасованные в ёмкости), природные пресные (поверхностные и подземные, в том числе источники водоснабжения), сточные воды (в том числе производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные), воды талые, технические и пробы снежного покрова.

Диапазоны измерений массовых концентраций по данной методике составляют: общего и растворённого органического углерода – от 1,0 до 1000 мг/дм^3; общего азота – от 0,1 до 200 мг/дм^3.

Содержание органического углерода в питьевых и незагрязнённых поверхностных водах, как правило, находится в диапазоне от 1 до 10 мг/дм^3, в загрязнённых – превышает 10 мг/дм^3, а в сильно загрязнённых – превышает 100 мг/дм^3. Массовые концентрации общего азота в питьевых и незагрязнённых поверхностных водах обычно составляют от 0,1 до 10 мг/дм^3, в загрязнённых более 10 мг/дм^3, в сильно загрязнённых более 100 мг/дм^3.

Общий органический углерод – это углерод органических соединений, присутствующих в пробе воды в растворённом и нерастворённом состоянии.

Растворённый органический углерод – это углерод органических соединений, обнаруживаемый в пробе воды после её фильтрования через мембранный фильтр с порами диаметром 0,45 мкм.

Общий азот – это азот органических и неорганических соединений, содержащихся в пробе воды.

Блок-схемы проведения анализов приведены в приложениях А, Б.

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

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 3769-78 Реактивы. Аммоний сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4168-79 Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия.

ГОСТ 4217-77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия.

ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств.

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

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 31862-2012 Вода питьевая. Отбор проб.

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

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 52109-2003 Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия.

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

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

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

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 измерений с показателями точности, не превышающими значений, приведенных в таблице 1. Приписанные погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные ГОСТ 27384.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Углерод органический (общий и растворённый)			
от 1,0 до 5,0 вкл.	7	10	21
св. 5 до 50 вкл.	6	8	17
св. 50 до 250 вкл.	4	6	13
св 250 до 1000 вкл.	3	4	8
Азот общий			
от 0,1 до 1,0 вкл.	17	22	44
св. 1 до 10 вкл.	9	14	28
св. 10 до 200 вкл.	6	8,5	17

Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение основано на окислении веществ, содержащих органический углерод и общий азот путём высокотемпературного окисления соответственно до диоксида углерода с последующим ИК-детектированием и до оксида азота с последующим хемилюминесцентным детектированием продуктов реакции.

Неорганический углерод, содержащийся в пробе воды в виде карбонатов, предварительно переводится в диоксид углерода в результате взаимодействия с кислотой и удаляется потоком очищенного воздуха (кислорода).

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Анализатор углерода/азота любого типа, снабженный высокотемпературным окислительным реактором, обеспечивающим окисление соединений углерода и азота, находящихся в пробе воды, кислородом или очищенным воздухом в присутствии катализатора при температуре от 550°С до 1000°С, детектором инфракрасного излучения, хемилюминесцентным детектором, программой для обработки результатов измерений и устройством для удаления неорганического углерода путем продувания пробы воды очищенным воздухом (кислородом).

5.1.2 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания до 300 г по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.3 Стандартные образцы (далее – СО) органического углерода и общего азота.

Примечание – Допускается при отсутствии СО использовать вещества гарантированной чистоты: калий фталевокислый кислый, нитрат калия, сульфат аммония и никотиновую кислоту.

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

5.1.5 Компрессор сжатого воздуха любого типа.

5.1.6 Плитка электрическая по ГОСТ 14919 или любое другое электронагревательное оборудование.

5.1.7 Устройство для перемешивания, например, магнитная мешалка, ультразвуковая баня, встряхиватель (при необходимости дегазации).

5.1.8 Холодильник бытовой с холодильной камерой, обеспечивающий температуру (2 – 10) °С.

5.1.9 Колбы мерные по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.1.10 Пипетки градуированные по ГОСТ 29227, класс точности 2.

Примечание – Допускается использовать дозаторы пипеточные переменного объема с погрешностью дозирования не более ±2,5%.

5.1.11 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770.

5.1.12 Воронки для фильтрования по ГОСТ 25336.

5.1.13 Колбы конические по ГОСТ 25336.

5.1.14 Стаканы химические по ГОСТ 25336.

Примечание – Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или более высокими метрологическими и техническими характеристиками, чем у вышеуказанных.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Аммоний сернокислый (аммония сульфат), х.ч. по ГОСТ 3769.

5.2.2 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять значение pH в диапазоне от 1 до 14 ед. pH с шагом 1 ед. pH.

5.2.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501 (далее – вода дистиллированная).

5.2.4 Калий азотнокислый (калия нитрат), х.ч. по ГОСТ 4217 или натрий азотнокислый (натрия нитрат), х.ч. по ГОСТ 4168.

5.2.5 Калий фталевокислый кислый безводный, х.ч.

5.2.6 Кислород газообразный или воздух нулевой степени загрязнения, получаемый с помощью компрессора и установки дополнительной очистки, или синтетический воздух (с содержанием углеводородов менее 0,1 мг/кг и диоксида углерода (IV) менее 1 мг/кг).

5.2.7 Кислота никотиновая, о.с.ч.

5.2.8 Кислота ортофосфорная, х.ч. по ГОСТ 6552.

5.2.9 Кислота соляная, х.ч. по ГОСТ 3118.

5.2.10 Поглотитель углекислого газа (например, аскарит или Soda lime).

5.2.11 Фильтры бумажные "белая лента".

5.2.12 Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм.

5.2.13 Шприц одноразовый вместимостью не менее 10 $см^3$.

Примечание – Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками, чем у вышеуказанных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

6.3 Обучение работающих 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 и обработке их результатов допускаются лица, имеющие специальное среднее или высшее образование химического профиля, прошедшие соответствующий курс обучения, знающие принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	от 20 °С до 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 воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 31862 в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы вместимостью не менее 100 $см^3$, заполняя их доверху. Объём отбираемой пробы воды должен быть не менее 100 $см^3$.

9.2 Пробы снега отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и переводят в талую воду при температуре окружающей среды рабочего помещения.

9.3 Для воды, расфасованной в ёмкости, сроки и температура хранения должны соответствовать требованиям, указанным в нормативной документации на готовую продукцию в соответствии с ГОСТ Р 52109.

9.4 Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, то при определении содержания органического общего и растворённого углерода пробы консервируют концентрированной ортофосфорной кислотой, добавляя 0,1 $см^3$ на 100 $см^3$ пробы, и хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С не более 30 суток. При определении общего азота пробы не консервируют, а хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С не более 8 суток.

9.5 При отборе проб составляется сопроводительный документ по *утверждённой форме, в котором рекомендуется указывать:*

- цель анализа;
- место, дата, время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования

Согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки. Анализатор готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

10.2 Приготовление растворов

Для промывки коммуникаций анализатора, разбавления проб и приготовления градуировочных и других растворов используют дистиллированную воду, в которой массовая концентрация общего органического углерода не превышает 0,3 $мг/дм^3$ и массовая концентрация общего азота не превышает 0,05 $мг/дм^3$. Для проверки качества дистиллированной воды перед анализом каждой серии проб выполняется анализ холостой пробы. Если результат анализа холостой пробы превышает указанные значения, проводят дополнительную очистку дистиллированной воды путем дистилляции или пропусканием через мембранные фильтры.

10.2.1 Раствор соляной кислоты объёмной доли 20%

Для подкисления проб воды можно использовать раствор соляной кислоты объёмной доли 20%. Для его приготовления в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают приблизительно 600 $см^3$ дистиллированной воды (10.2), осторожно небольшими порциями добавляют 200 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, затем доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора – не более 6 месяцев при температуре окружающей среды рабочего помещения.

10.2.2 Раствор соляной кислоты объёмной доли 1%

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают приблизительно 300 $см^3$ дистиллированной воды (10.2) и осторожно добавляют 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, затем доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора – не более 6 месяцев при температуре окружающей среды рабочего помещения.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Градуировочные растворы органического углерода

Основной градуировочный раствор готовят с использованием СО или вещества гарантированной чистоты и дистиллированной воды (10.2).

Рекомендуется готовить основной градуировочный раствор с массовой концентрацией органического углерода 1000 $мг/дм^3$.

Приготовление основного градуировочного раствора массовой концентрации органического углерода 1000 $мг/дм^3$ с использованием калия фталевокислого кислого

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают навеску (1,063 ± 0,005) г калия фталевокислого кислого, растворяют в дистиллированной воде (10.2) и доводят объём раствора до метки этой же водой.

Рекомендуемый порядок приготовления шкалы рабочих градуировочных растворов представлен в таблице 2. Рабочие градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$ из основного градуировочного раствора с массовой концентрацией органического углерода 1000 $мг/дм^3$ и рабочего градуировочного раствора № 7 с массовой концентрацией органического углерода 100 $мг/дм^3$ путём разведения дистиллированной водой.

Растворы хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С, основной раствор – не более 6 месяцев, рабочие градуировочные растворы – не более 1 месяца. Перед использованием растворы выдерживают при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 мин.

Т а б л и ц а 2 – Приготовление рабочих градуировочных растворов органического углерода (в мерных колбах вместимостью 100 см^3)

Номер раствора	Массовая концентрация органического углерода в градуировочном растворе, мг/дм^3	Раствор, используемый для разведения	
		массовая концентрация органического углерода в растворе, мг/дм^3	объём раствора, см^3
1	1	100	1,0
2	2		2,0
3	5	1000	0,5
4	10		1,0
5	20		2,0
6	50		5,0
7	100		10
8	200		20
9	250		25

Примечание – Допускается использовать в качестве градуировочных растворов растворы с другой массовой концентрацией в указанном диапазоне.

10.3.2 Градуировочные растворы общего азота

Основной градуировочный раствор общего азота готовят с использованием СО или веществ гарантированной чистоты и дистиллированной воды (10.2).

Рекомендуется готовить основной градуировочный раствор с массовой концентрацией общего азота 1000 мг/дм^3.

Приготовление основного раствора общего азота массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Раствор готовят путём смешивания основных растворов нитрата калия, сульфата аммония и никотиновой кислоты в равных долях (1:1:1).

Основной раствор нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 1000 мг/дм^3 готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают навеску (1,443 ± 0,005) г нитрата калия, растворяют в дистиллированной воде (10.2) и доводят объём раствора до метки этой же водой.

Примечание – Допускается вместо раствора нитрата калия использовать раствор нитрата натрия с массовой концентрацией нитратного азота 1000 мг/дм^3. Для приготовления такого раствора в мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают навеску (1,214 ± 0,005) г нитрата натрия, растворяют в дистиллированной воде (10.2) и доводят объём раствора до метки этой же водой.

Основной раствор сульфата аммония с массовой концентрацией азота аммонийного 1000 мг/дм^3 готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают навеску (0,943 ± 0,005) г сульфата аммония, растворяют в дистиллированной воде (10.2) и доводят объём раствора до метки этой же водой.

Основной раствор никотиновой кислоты с массовой концентрацией органического азота 1000 мг/дм^3 готовят следующим образом: в мерную колбу

вместимостью 200 $см^3$ помещают навеску (1,759 ± 0,005) г никотиновой кислоты, растворяют в дистиллированной воде и доводят объём раствора до метки этой же водой.

Примечание – Допускается не проводить предварительное высушивание нитрата калия, сульфата аммония и никотиновой кислоты, так как погрешность измерения этих веществ по сравнению с неосушенными составляет 3,5%, чем можно пренебречь.

Рекомендуемый порядок приготовления рабочих градуировочных растворов представлен в таблице 3. Рабочие градуировочные растворы общего азота готовят из основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1000 мг/$дм^3$ и рабочих градуировочных растворов №№ 6 и 9 в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$ путём разведения дистиллированной водой.

Таблица 3 – Приготовление рабочих градуировочных растворов общего азота (в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$)

Номер раствора	Массовая концентрация азота в градуировочном растворе, мг/$дм^3$	Раствор, используемый для разведения	
		массовая концентрация азота в растворе, мг/$дм^3$	объём раствора, $см^3$
1	0,1	10	1,0
2	0,3		3,0
3	0,5	100	0,5
4	1,0		1,0
5	5,0	1000	0,5
6	10		1,0
7	20		2,0
8	50		5,0
9	100		10
10	200		20

Примечание – Допускается использовать в качестве градуировочных растворов растворы с другой массовой концентрацией в указанном диапазоне.

Растворы хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С, основные растворы – не более 6 месяцев, рабочие градуировочные растворы – не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 мин.

10.4 Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади пика от массовой концентрации органического углерода или общего азота в пробе, устанавливают по рабочим градуировочным растворам (таблицы 2 и 3) в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализатора.

Для установления градуировочных характеристик, используют не менее четырех рабочих градуировочных растворов органического углерода или

общего азота, вводя их в анализатор в порядке возрастания массовых концентраций.

Допускается ограничить диапазон градуировки анализатора интервалом массовых концентраций, обычно определяемых в лаборатории.

В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду по 10.2.

Градуировку во всем диапазоне проводят не реже одного раза в 6 месяцев, а также при нестабильности градуировочной характеристики.

10.5 Контроль стабильности градуировочных характеристик

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят по одному из градуировочных растворов с каждой серией дважды: перед началом выполнения анализа и после окончания анализа проб (или через 20 – 30 анализов проб воды), используя в качестве норматива значение показателя точности δ (таблица 1). Для проверки стабильности результатов анализа при определении органического углерода рекомендуется использовать рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией углерода 5 мг/дм^3, при определении общего азота — рабочий градуировочный раствор общего азота с массовой концентрацией азота 1 мг/дм^3.

Примечание – Допускается проводить проверку стабильности градуировочных характеристик, используя растворы с другими массовыми концентрациями.

Если условие стабильности градуировочной характеристики для градуировочного раствора не выполняется, необходимо выполнить повторное измерение этого раствора с целью исключения результата измерения содержащего грубый промах. Если градуировочная зависимость нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием того же или других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. Если и в этом случае обнаруживаются отклонения результатов от градуировочной характеристики, то строят новый градуировочный график.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка пробы

11.1.1 Подготовка пробы для измерений общего органического углерода и общего азота

Если анализируемая проба сточной воды содержит осадок или видимые взвешенные вещества, то её фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промыв его горячей дистиллированной водой.

Примечание – Пробы сточных вод с большим количеством взвешенных веществ рекомендуется перед фильтрованием отстаивать в холодильнике при температуре (2 – 10) °С в течение 6 – 10 часов.

Питьевую и природную воду без видимых взвешенных веществ анализируют без фильтрования. В случае наличия в питьевой и природной воде взвешенных частиц, пробы отстаивают в холодильнике при температуре (2 –

10) °С в течение 6 – 10 часов или фильтруют через фильтр «белая лента», предварительно промыв его горячей дистиллированной водой. Газированную воду предварительно дегазируют, например, продувая пробу воды очищенным воздухом, или перемешиванием на магнитной мешалке, или с помощью ультразвуковой бани. При использовании ультразвуковой бани дегазацию проводят в течение 0,5 час.

При определении органического углерода (общего и растворённого) к пробе воды добавляют раствор кислоты (10.2.1), доводят значение pH до 2 ед. pH (контроль проводят по индикаторной бумаге) и удаляют диоксид углерода, образующийся из карбонатов и гидрокарбонатов (неорганический углерод) продуванием очищенным воздухом.

При анализе проб с массовыми концентрациями углерода и азота выше верхней точки градуировочной шкалы требуется предварительное разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация определяемых веществ попадала в диапазон градуировки.

Как правило, сильно загрязненную сточную воду перед анализом требуется разбавлять не менее, чем в 10 раз дистиллированной водой.

11.1.2 Подготовка пробы для измерений растворённого органического углерода

Сточную воду фильтруют сначала через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промыв его горячей дистиллированной водой, затем фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Перед использованием мембранный фильтр промывают раствором соляной кислоты (10.2.2) ~ 10 $см^3$, затем самой пробой (~ 10 $см^3$). Для промывки фильтров используют одноразовые шприцы (5.2.13).

Примечание – Пробы сточных вод с большим количеством взвешенных веществ рекомендуется перед фильтрованием отстаивать в холодильнике при температуре (2 – 10) °С в течение 6 – 10 часов.

Газированную воду предварительно дегазируют (11.1.1).

Питьевую, природную воду, не содержащую крупных взвешенных частиц и дегазированную воду фильтруют только через мембранный фильтр, предварительно промытый раствором соляной кислоты (10.2.2) ~ 10 $см^3$, затем самой пробой (~ 10 $см^3$).

11.2 Выполнение измерений

Пробы воды, подготовленные по 11.1, анализируют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации анализатора.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию общего или растворённого органического углерода и общего азота определяют с помощью программного обеспечения в соответствии с градуировочными характеристиками.

При выполнении анализа с предварительным разбавлением пробы результат вычисляют с учетом степени разбавления.

$$X_i = \frac{A_i \cdot V}{V_a},$$

где:

X_i – массовая концентрация определяемого компонента в пробе, мг/дм^3;

A_i – массовая концентрация определяемого компонента, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

V – объём пробы после разбавления, см^3;

V_a – объём взятой пробы на анализ, см^3.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколах анализов представляют в виде:

$$X_i \pm \Delta_i, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95$$

Δ_i – погрешность результата измерения, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0,01 \cdot \delta_i \cdot X_i,$$

где δ_i – значение показателя точности (таблица 1).

Результаты измерений органического углерода (общего или растворённого) при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 1,0 до 10,0 мг/дм^3 – 0,1 мг/дм^3;

свыше 10 мг/дм^3 – 1 мг/дм^3.

Результаты измерений общего азота при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 0,1 до 1,0 мг/дм^3 – 0,01 мг/дм^3;

от 1,0 до 10,0 мг/дм^3 – 0,1 мг/дм^3;

свыше 10 мг/дм^3 – 1 мг/дм^3.

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 пределов повторяемости (r) приведены в таблице 4.

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:

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

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Углерод органический (общий и растворённый)		
от 1,0 до 5,0 вкл.	20	28
св. 5 до 50 вкл.	17	22
св. 50 до 250 вкл.	11	17
св. 250 до 1000 вкл.	8	11
Азот общий		
от 0,1 до 1,0 вкл.	48	62
св. 1 до 10 вкл.	25	39
св. 10 до 200 вкл.	17	24

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путём контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6). Образец для контроля с аттестованным значением массовой концентрации органического углерода и общего азота готовят с использованием СО или веществ гарантированной чистоты и дистиллированной воды. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 В случае эпизодического применения методики рекомендуется оперативный контроль точности результатов измерений проводить с каждой серией проб, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений; результата, превышающего ПДК и т.п.).

Образцы для контроля готовят с использованием СО или веществ гарантированной чистоты и дистиллированной воды.

Примечание – Рекомендуется для контроля результатов измерений массовых концентраций общего азота готовить растворы из веществ гарантированной чистоты нитрата калия, сульфата аммония и никотиновой кислоты (10.3.2).

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($K_{кi}$) с нормативом контроля (K_i).

Результат контрольной процедуры $K_{кi}$ рассчитывают по формуле

$$K_{кi} = |X_i - C_i|,$$

где: X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля, мг/дм^3;

C_i – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K_i рассчитывают по формуле

$$K_i = \Delta_{лi},$$

где $\Delta_{лi}$ – характеристика погрешности аттестованного значения определяемого компонента в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики.

Примечание – Допускается $\Delta_{лi}$ рассчитывать по формуле $\Delta_{лi} = 0{,}84 \cdot \Delta_i$, где Δ_i – приписанная характеристика погрешности методики.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

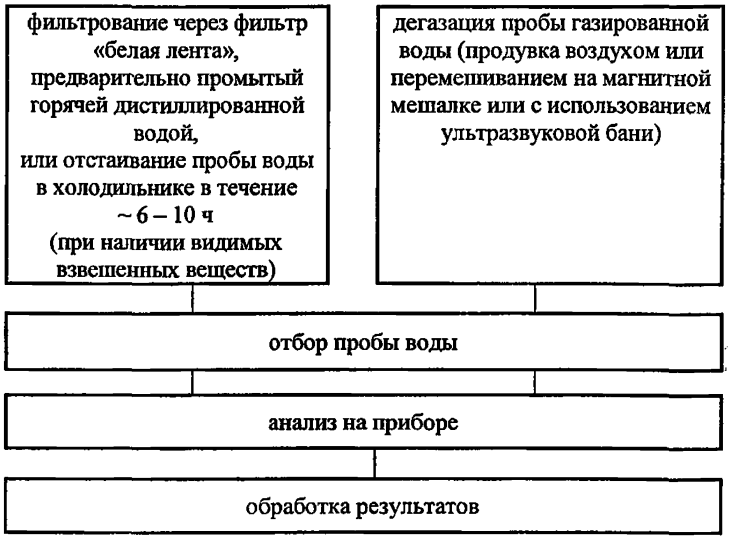
$$K_{кi} \le K_i.$$

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

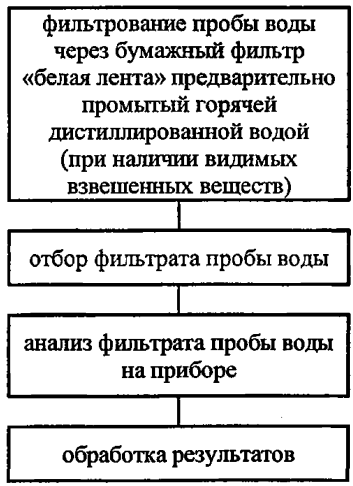
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Блок-схема выполнения анализа при измерении общего органического углерода и общего азота

Для проб питьевой или природной воды



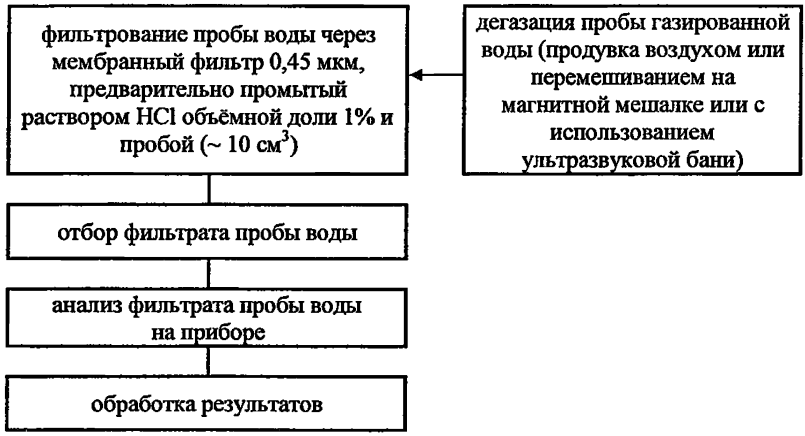
Для проб сточной воды



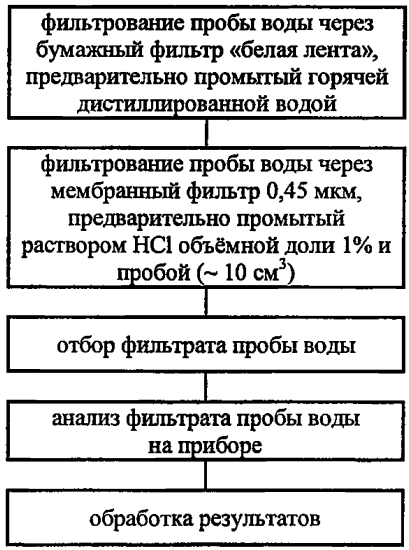
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Блок-схема выполнения анализа при измерении растворённого органического углерода

Для проб питьевой или природной воды



Для проб сточной воды



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

№ 003/01.00301-2010/2014

Методика измерений массовых концентраций органического углерода и общего азота в питьевых, природных и сточных водах методом высокотемпературного окисления с использованием анализаторов углерода и азота,

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

предназначенная для измерений показателей состава питьевых, природных и сточных вод,

регламентированная в документе ПНД Ф 14.1:2:3:4.279-14 «Методика определения органического углерода и общего азота в питьевых, природных и сточных водах методом высокотемпературного окисления с использованием анализаторов углерода и азота», издание 2014 г., на 16 стр.

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, и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на одном листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **В.В. Новиков**

Дата выдачи: 03.09.2014

МП

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 9А, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-08/003 ФНС РФ) тел.: 648-6058, 608-7617, г. Москва, 2008 год

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 003/01.00301-2010/2014
об аттестации методики измерений массовых концентраций органического углерода и общего азота в питьевых, природных и сточных водах методом высокотемпературного окисления с использованием анализаторов углерода и азота
(на 1 листе)

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспризводимости), σ_R, %
Углерод органический (общий и растворенный)			
От 1,0 до 5,0 вкл.	21	7	10
Св. 5 до 50 вкл.	17	6	8
Св. 50 до 250 вкл.	13	4	6
Св. 250 до 1000 вкл.	8	3	4
Азот общий			
От 0,1 до 1,0 вкл.	44	17	22
Св. 1 до 10 вкл.	28	9	14
Св. 10 до 200 вкл.	17	6	8,5

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Углерод органический (общий и растворенный)		
От 1,0 до 5,0 вкл.	20	28
Св. 5 до 50 вкл.	17	22
Св. 50 до 250 вкл.	11	17
Св. 250 до 1000 вкл.	8	11
Азот общий		
От 0,1 до 1,0 вкл.	48	62
Св. 1 до 10 вкл.	25	39
Св. 10 до 200 вкл.	17	24

Ведущий эколог отдела метрологии
и лабораторного дела ФБУ «ФЦАО»,
эксперт-метролог СДСЭМ
(сертификат № RUM 01.33.00719) Т.Б. Мулокина

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru