МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.10.805–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

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

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 27.12.2013 г., ФГБУ «НПО «Тайфун» 25.12.2013 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 30.12.2013 г.

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун».Свидетельство об аттестации№ 18.26.805/01.00305-2011/2013 выдано 25.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 17.02.2014 г. за номером РД 52.10.805–2013

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ФГБУ «ГОИН»

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Требования к показателям точности измерений 3

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 4

5 Метод измерений 7

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7

7 Требования к квалификации операторов 8

8 Условия выполнения измерений 8

9 Отбор и хранение проб 8

10 Подготовка к выполнению измерений 9

11 Установление градуировочных характеристик 18

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики 19

13 Выполнение измерений 21

14 Вычисление результатов измерений 22

15 Контроль качества результатов измерений 23

Приложение А (рекомендуемое) .....

Проведение фильтрования проб морской воды 18

Библиография 29

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В МОРСКИХ ВОДАХ
Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

Дата введения – 2014–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовойконцентрациюобщего азота в пробах морских вод и морских устьев рек (далее – пробы) в диапазоне от 40,0 до 5200,0 мкг/дм^3 фотометрическим методом после окисления персульфатом калия.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией общего азота, превышающей 5200 мкг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление пробы водой, не содержащей соединений азота («безазотной» водой).

1.3 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 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

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

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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 61–2010Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4, разделе А.2 (приложение А).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов 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.

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.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации общего азота X, 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 результатов всехрезультатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 40,0 до 5200 включ.	0,02X + 1,15	0,03X + 3,20	0,06X + 6,25

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

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

где Δ – погрешность измерений концентрации общего азота 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, работающий на длине волны 543 нм с пределом абсолютной допускаемой погрешности коэффициента пропускания не более 1 %, с кюветами длиной оптического слоя 10 мм;

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

– весы лабораторные среднего (III) класса точностипо 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 общего азота ГСО 7193–95 (далее ГСО);

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

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

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

– колба плоскодонная термостойкая по ГОСТ 25336–82 типа П1-ТС со шлифом 29/32 вместимостью 2 дм^3 – 1 шт.;

– переходник с изгибом под углом 75° по ГОСТ 25336–82 типа Исо шлифами 29/32 и 14/23;

– алонж по ГОСТ 25336–82 типа АИ со шлифом 14/23;

– холодильник по ГОСТ 25336–82 типа ХПТ-1-14/23;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74 не ниже 2–го класса точности с притертой пробкой вместимостью 1000 $см^3$– 5 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 10 шт., 50 $см^3$ – 10 шт.;

– колбы конические по ГОСТ 25336–82 исполнения 2 вместимостью 150 $см^3$– 10–20 шт., 50 $см^3$–10–20 шт.;

– колбы конические термостойкие ГОСТ 25336–82 вместимостью 50 $см^3$ – 10-20 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74 вместимостью 25 $см^3$ –2 шт.,50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.;

– склянка (Вульфа) по ГОСТ 23932–90 с нижним тубусом СТРП-1 вместимостью 5 $дм^3$;

– стаканы по ГОСТ 25336–82 вместимостью 200 $см^3$ – 1 шт., 400 $см^3$–3 шт.;

– стакан фарфоровый по ГОСТ 9147–80 вместимостью 150 $см^3$;

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

– воронка со стеклянным фильтром по ГОСТ 25336–82 типа ВФ;

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

– ступка с пестиком по ГОСТ 9147–80 № 3 или № 4;

– палочки стеклянные;

– бутыли для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100, 250, 500 $см^3$;

– посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100, 250, 500 $см^3$;

– эксикатор по ГОСТ 25336–82 исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм;

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

– холодильник бытовой;

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

– микроволновый минерализатор с регулируемыми параметрами температуры и давления;

– колонка кадмиевая для восстановления нитратов;

– пластиковые трубки соединительные.

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 азотнокислый (калия нитрат) по ГОСТ 4217–77, х.ч.;

– Калий надсернокислый (калия персульфат) по ГОСТ 4146–74, ч.д.а.;

– Натрий азотисто-кислый (натрия нитрит) по ГОСТ 4197–74, х.ч.;

– Кислота уксусная по ГОСТ 61–75 , х. ч. ледяная;

– Кислота борная по ГОСТ 9656–75, х.ч.;

– Кадмий металлический гранулированный FisherCAS 7440–43–9 каталожный номер С/0080 или кадмий металлический в палочках по ТУ 6–09–5434–88, ч.д.а.;

– Кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821–78, ч.д.а.;

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

– Медь (II) сернокислая 5-водная (меди сульфат) по ГОСТ 4165–78, ч.д.а.;

– Трилон Б по ГОСТ 10652–73, ч. д. а. или х.ч.;

– Реактив Грисса по ТУ 6–09–3569–74, ч.д.а.;

– Натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, ч.д.а. или х.ч.;

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

– Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» поТУ 6–09–1678–86;

– Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6–09–1181–89, pH 7-14.

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

5 Метод измерений

Определение общего азота основано на окислении азотсодержащих соединений персульфатом калия при нагревании в щелочной среде, в результате чего азот, содержащийся в органических и неорганических соединениях, превращается в нитраты. Далее нитраты восстанавливаются омедненным кадмием до нитритов, которые определяются после реакции с реактивом Гриссафотометрическим методом. Максимум оптической плотности в спектре полученного при этом азокрасителя наблюдается при 543 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации общего азота в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в ГОСТ 12.1.007 и в правилах [1].

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 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Лабораторное помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021 и требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.009.

6.5 Безопасность при работе с электроустановками должна обеспечиваться согласно ГОСТ Р 12.1.019.

6.6 При работе с ледяной уксусной кислотой руки должны быть защищены резиновыми перчатками, глаза – защитными очками.

6.7 Работу по получению кадмиевых опилок и омеднению металлического кадмия следует проводить в резиновых перчатках.

6.8 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с [2].

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

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.

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 соответствоватьГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы морской воды для определения общего азота отбирают в склянки с герметичными пробками, либо в полиэтиленовые сосуды, предварительно дважды промытые той же водой вместимостью 250 $см^3$.

Если пробы морской воды содержат видимое количество взвешенных частиц (мутные), что характерно для устьевых районов морей, их следует предварительно профильтровать (приложение А).

Анализ проб должен проводиться в течение 5-10 ч после отбора пробы, хранение проб в течение суток допустимо в темноте при 0-4 °С.Хранение пробы до 10 дней возможно при замораживании в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде при минус 18 °С.

Охлажденным пробам перед анализом необходимо дать нагреться до комнатной температуры.

10 Подготовка к выполнению измерений

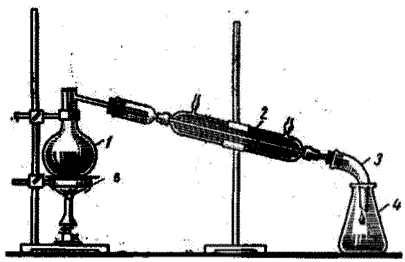
10.1 Приготовление растворов и реактивов

Растворы и реактивы (если не указано особо) при определении общего азота готовят на свежеприготовленной дистиллированной воде, градуировочные растворы и градуировочные образцы готовят на «безазотной» воде.

10.1.1 «Безазотная» вода

В термостойкую колбу вместимостью 2 $дм^3$ помещают 1 $дм^3$ свежеприготовленной дистиллированной воды, добавляют 0,5 г

персульфата калия и 60 см^3 раствора гидроокиси натрия концентрацией 1 моль/дм^3. Раствор доводят до кипения на электрической плитке и кипятят 5 мин без отгонки. Собирают установку для перегонки в соответствии с рисунком 1. Отгонку проводят до тех пор, пока в колбе не останется примерно 150 см^3 раствора. Воду используют в день приготовления после остывания. Допустимо хранение в течение 7 сут в бутыли с хорошо пришлифованной пробкой.



1 – колба с переходником с раствором; 2 – холодильник: 3 – алонж; 4 – сосуд для сбора дистиллята; 5 – электрическая плитка

Рисунок 1 – Установка для перегонки

10.1.2 Раствор реактива Грисса

В бюксе взвешивают 10 г сухого, растертого в ступке до однородной массы реактива Грисса и растворяют его в 100 см^3 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Раствор фильтруют через фильтр «белая лента». Хранят в склянке из темного стекла с притертой или полиэтиленовой пробкой в холодильнике не более недели. При комнатной температуре допустимо хранение не более 2 сут.

10.1.3 Кислота уксусная 12 %-ная

Раствор уксусной кислоты готовят разведением дистиллированной водой 25 $см^3$ ледяной уксусной кислоты до 200 $см^3$. Раствор устойчив. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.4 Раствор меди (II) сернокислой 5-водной (сульфата меди)

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 20 г сульфата меди в дистиллированной воде. Раствор устойчив.

10.1.5 Кадмий металлический омедненный

В стакан или колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 100 г гранулированного кадмия с размером гранул 1-2 мм или кадмиевых опилок и промывают несколько раз дистиллированной воды подкисленной из расчета 1-2 капли концентрированной серной кислоты на 500 $см^3$ воды. Промывную воду сливают и добавляют в колбу 500 $см^3$ раствора сульфата меди по 10.1.4. Интенсивно перемешивают до полного обесцвечивания раствора сульфата меди

При отсутствии гранулированного кадмия используют кадмиевые опилки. Для получения кадмиевых опилок кадмиевую палочку измельчают грубым напильником. Размер опилок должен быть около 1-2 мм.

Примечание – При получении опилок необходимо использовать респиратор.

Омедненный кадмий промывают несколько раз дистиллированной водой до исчезновения мути, после чего переносят в редуктор.

10.1.6 Раствор натрия гидроокиси 0,1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 добавляют 40 г гидроокиси натрия и доводят до метки «безазотной» водой. Раствор устойчив.

10.1.7 Раствор натрия гидроокиси 40 %-ный

В фарфоровый стакан вместимостью 150 см^3 добавляют 40 г гидроокиси натрия и 60 см^3 дистиллированной воды. Перемешивают стеклянной палочкой. Осторожно, раствор сильно нагревается! Раствор устойчив.

10.1.8 Очистка персульфата калия

Персульфат калия очищают двукратной перекристаллизацией из дистиллированной воды. В 250 см^{3}дистиллированной воды, нагретой до 60-70 °С растворяют 50 г персульфата калия. Охлаждают насыщенный раствор в бане со льдом. Охлажденный до 10-15°С раствор фильтруют через воронку со стеклянным фильтром, соль на фильтре тщательно отжимают стеклянной плоской пробкойи высушивают в стеклянной посуде на при комнатной температуре (при сушке не использовать фильтровальную бумагу!). Всю операцию повторяю дважды. Перекристаллизованная соль не должна иметь запаха. Хранят высушенный препарат в плотно закрытой склянке из темного стекла.

10.1.9 Окислительный реактив

В мерной колбе вместимостью 1000 см^{3}растворяют50 г персульфата калия и 30 г борной кислоты в 350 см^3 раствора гидроокиси натрия концентрацией 0,1 моль/дм^3. Доводят до метки «безазотной» водой.

Раствор хранят в темной склянке с пластмассовой пробкой прикомнатной температуре не более 3 недель.

10.1.10 Раствор трилона Б

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 38 гтрилона Б в 500 $см^3$ дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Раствор переливают в коническую или плоскодонную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и тщательно перемешивая, прибавляют 40%-ный раствор NaOH, доводя pH раствора до 12,3-12,6. Необходимо проконтролировать pH раствора с помощью pH-метра или по универсальной индикаторной бумаге. Раствор устойчив.

10.1.11 Раствор нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 100 мг/$дм^3$

Для приготовления раствора нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 100 мг/$дм^3$ взвешивают в бюксе 0,3610 г KNO_3, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объём до метки на колбе, тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла. Раствор устойчив в течение 6 мес. при температуре 4-5°С.

10.1.12 Раствор нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 500 мкг/$дм^3$

Для приготовления раствора нитрата калияс массовой концентрацией азота нитратного 500 мкг/$дм^3$ пипеткой с одной меткой отбирают 5

$см^3$раствора нитрата калия концентрацией 100 мг/$дм^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация азота нитратного в растворе составляет 500 мкг/$дм^3$. Готовят не менее 3-4 $дм^3$ раствора. Раствор устойчив.

10.1.13 Стабилизирующий раствор

Стабилизирующий раствор готовят в склянке Вульфа вместимостью 5 $дм^3$ в которую перелито 3-4 $дм^3$ раствора нитрата калия с массовой концентрацией 500 мкг/$дм^3$. Доводят pH раствора нитрата калия до 9,6 прибавлением раствора трилона Б, контролируют pH раствора с помощью pH-метра или по универсальной индикаторной бумаге. Раствор устойчив.

10.1.14 Раствор нитрита натрия с массовой концентрацией азота нитритного 250 мг/$дм^3$

Взвешивают в бюксе 0,3080 г нитрита натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой. Раствор можно хранить в холодильнике не более месяца.

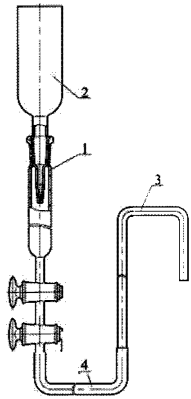
10.1.15 Раствор нитрита натрия с массовой концентрацией азота нитритного 500 мкг/дм^3

Отбирают пипеткой вместимостью 0,5 см^3 раствор нитрита натрия с массовой концентрацией азота нитритного 250 мг/дм^3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранению не подлежит.

10.2 Подготовка кадмиевого редуктора

10.2.1 Подготовка

Редуктор для восстановления нитратов (рис. 2) закрепляют на штативе.Перед заполнением кадмием редуктор наполняют дистиллированной водой. Омедненный кадмий переносят в редуктор, непрерывно постукивая по его стенкам стеклянной палочкой с резиновым наконечником для того, чтобы металл укладывался плотно без пустот и воздушных пузырьков. При внутреннем диаметре колонки 1,8 см высота слоя кадмия должна составлять 15-17 см.



1 – колонка; 2 – воронка; 3- изогнутая стеклянная трубка («гусек»);
4 – соединительная трубка

Рисунок 2 – Кадмиевый редуктор

Заполненный редуктор промывают дистиллированной водой с добавкой щелочного раствора трилона Б (2 $см^3$ раствора трилона Б на 100 $см^3$ дистиллированной воды). Затем пропускают через редуктор 3-4 $дм^3$ стабилизирующего раствора со скоростью 8-10 $см^3$/мин. Скорость истечения регулируют верхним краном редуктора.

10.2.2 Определение оптимальной скорости работы редуктора

Для определения оптимальной скорости берут 3-4 порции по 100 $см^3$ стабилизирующего раствора и пропускают их через редуктор со скоростью в интервале 8-10 $см^3$/мин. Первые 50-55 $см^3$ каждой порции раствора, прошедшего через редуктор, отбрасывают, последующие 25 $см^3$ отбирают в коническую колбу, добавляют 1,25 $см^3$ реактива Грисса и через час измеряют оптическую плотность. Сравнивают оптические плотности

растворов, полученные при разных скоростях истечения. Оптимальной является скорость, при которой оптическая плотность раствора максимальна.

Дальнейшие измерения проводятся при найденной оптимальной скорости истечения.

10.2.3 Определение степени восстановления редуктора

Для определения степени восстановления редуктора следует сравнить оптическую плотность стабилизирующего раствора, полученного при пропускании его через редуктор с оптимальной скоростью (по 10.2.1), с оптической плотностью раствора нитрита натрия с концентрацией азота нитритного 500 мкг/дм^3. Для этого к 25 см^3 раствора нитрита натрия с концентрацией азота нитритного 500 мкг/дм^3 добавить 1,25 см^3 реактива Грисса и через час измеряют оптическую плотность раствора.

Одновременно следует провести определение холостой пробы (дистиллированной воды проведенной через все стадии определения) и ввести поправку на содержание азота нитратного в дистиллированной воде.

Степень восстановления Ст(%) определяется по выражению

$$Ст = A(NO_3^-)/A(NO_2^-) \cdot 100 \qquad (2)$$

где $A(NO_3^-)$ – оптическая плотность пропущенного с оптимальной скоростью стабилизирующего раствора за вычетом оптической плотности холостой пробы;

$A(NO_2^-)$ – оптическая плотность раствора нитрита натрия, за вычетом оптической плотности холостой пробы.

Редуктор готов к использованию, если степень восстановления находится в интервале 90-100%.

10.2.4 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор готовят из ГСО с концентрацией общего азота 0,5 г/дм^3 (0,5 мг/см^3).

Для приготовления градуировочного раствора вскрывают ампулу и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 2 см^3 образца с помощью чистой сухой пипетки с одной меткой вместимостью 2 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Объем в колбе доводят до метки «безазотной» водойи перемешивают. Массовая концентрация общего азота в градуировочном растворе составляет 20,0 мг/дм^3. Если концентрация общего азота в ГСО не равна точно 0,5 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию общего азота в градуировочном растворе соответственно концентрации конкретного образца.

Градуировочный раствор используется в день приготовления и хранению не подлежит.

11 Установление градуировочныххарактеристик

11.1 Для выполнения измерений устанавливают градуировочные характеристикив двух диапазонах массовых концентраций общего азота.

11.2 Диапазон 1 для массовых концентраций общего азота от 40 до 1200 мкг/дм^3. Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью лабораторного дозатора с насадками 1 и5 см^3 или градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5см^{3}приливают 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0см^{3}градуировочного раствора с массовой концентрацией общего азота20,0 мг/дм^3. Объемы растворов доводят до меток на колбах «безазотной»водой.

Массовая концентрация общего азота в полученных растворах составит соответственно 0; 40; 200; 400; 800; 1200 мкг/дм^3.

Диапазон 2 для массовых концентраций общего азота от 1200 до 4000 мкг/дм^3.Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью лабораторного дозатора с насадками 5 и 10 см^3 или градуированных пипеток вместимостью 5 и 10 см^3 приливают 0; 3,0;5,0; 8,0; 10,0 см^{3}градуировочного раствора с массовой концентрацией общего азота20,0 мг/дм^3. Объемы растворов доводят до меток на колбах «безазотной» водой.

Массовая концентрация общего азота в полученных растворах составит соответственно 0; 1200; 2000; 3200; 4000 мкг/дм^3.

11.3 Для всех образцов выполняют операции в соответствии с разделом 13.1.

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

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

11.4 Градуировочнуюхарактеристику 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 общего азота в серии проб. Средствами контроля являются

образцы, используемые для установления градуировочнойхарактеристики по 11.1 (не менее 3 образцов).

12.2 Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - C| \le \sigma_R , \qquad (3)$$

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

C – приписанное значение массовой концентрации общего азота 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 (3), устанавливают новую градировочную характеристику.

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

13 Выполнение измерений

13.1 В зависимости от ожидаемой массовой концентрации общего азота в пробе пипеткой с одной меткой вместимостью 10 или 2 $см^3$ или лабораторным дозатором с насадками 5 и 10 $см^3$отбирают 10 $см^3$ (концентрация менее 1200 $мкг/дм^3$ – диапазон 1 градуировочной характеристики) или 2 $см^3$ (концентрация более1200 $мкг/дм^3$ – диапазон 2 градуировочной характеристики) морской воды в реактивные сосуды вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ окислительного реактива,сразу же закрывают пробкойи тщательно перемешивают.

Сосуды помещают в микроволновой минерализатори выдерживают 20 мин при температуре 150 °С. Одновременно с каждой серией проб проводят анализ холостой пробы. Для этого в сосуд помещают 10 $см^3$«безазотной» воды и 10 $см^3$окислительного реактива и также ставят в минерализатор.

Через 20 мин сосуды вынимают и дают остыть. Содержимое сосудов количественно переносят в мерные колбы вместимостью100$см^3$ и доводят «безазотной» водой до метки.

Пробы переносят в сухие колбы вместимостью 150 $см^3$. К каждой пробе по каплям добавляют раствор трилона Б, приготовленный согласно 10.1.10, до установления pH 9,6. Величину pH контролируют с помощью pH-метра или универсальной индикаторной бумаги.

Затем пробы воды пропускают через кадмиевый редуктор с оптимальной скоростью, добавляя пробу порциями объемом 20-30 $см^3$. Первые 50-55 $см^3$ пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают. Следующую порцию раствора отбирают в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$. Цилиндр предварительно ополаскивают тем же раствором.

Пробу объемом 25 $см^3$ переносят в колбу или стакан вместимостью 50 $см^3$ и добавляют 1,25 $см^3$ реактива Грисса. Раствор тщательно перемешивают и через час измеряют оптическую плотность в кюветах

длиной 10мм при длине волны 543 нм относительно дистиллированной воды.

13.2 Перед пропускания каждой новой серии проб анализируемой воды с неизвестной массовой концентрацией азота нитратного редуктор промывают не менее, чем 100 $см^3$ дистиллированной воды с добавкой щелочного раствора трилона Б (2 $см^3$ раствора трилона Б на 100 $см^3$ дистиллированной воды).

14 Вычисление результатов измерений

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

$$A_x = A - A_1, \qquad (4)$$

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

A_1 – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

По соответствующей градуировочнойхарактеристике находят массовую концентрацию общего азота в анализируемой пробе воды X, $мкг/дм^3$, согласно полученному значению оптической плотности A_x.

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

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (5)$$

где X – массовая концентрация общего азота, найденная по градуировочной характеристике, $мкг/дм^3$;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации общего азота (таблица 1), $мкг/дм^3$.

Примечание – В случае, если результат измерений массовой концентрации общего азота ниже границы диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 40,0 мкг/дм^3».

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

14.3 Для определения массовой концентрации органического азота проводят определения массовых концентраций азота нитритного, азота нитратного и аммонийного азота по соответствующим методикам для морских вод. Вычитая их сумму из найденной массовой концентрации общего азота, находят содержание в морской воде органического азота.

15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Общие положения

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

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторнойпрецизионности 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 0,95 (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации общего азота 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 40,0 до 5200,0 включ.	0,04X + 3,20	0,08X + 8,86

15.1.2 Оценки внутрилабораторнойпрецизионности 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 Δ; $R_л$=0,84R; $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1,2}$

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 воспроизводимостиR, приведенного в таблице 2.

15.2 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений

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

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

$$K_к = \left| X' - X - C \right|, \qquad (6)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации общего азота в рабочей пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

X – результат контрольного измерения массовой концентрации общего азота в рабочей пробе, мкг/дм^3;

C – величина добавки, мкг/дм^3.

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

$$K = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \qquad (7)$$

где $\Delta_{лX'}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации общего азота в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лX}$– значение характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации общего азота в рабочей пробе, мкг/дм^3.

Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K, \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

15.2.3 При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А
(рекомендуемое)
Проведение фильтрования проб морской воды

А.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру проведения фильтрования проб морской воды.

А.2 Оборудование, вспомогательные устройства и материалы

А.2.1 Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336–82, вместимостью 500 $см^3$.

А.2.2 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2» по ТУ 6–55–221–1–29–89, с размером пор 0,45 мкм или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6–09–1678–86.

А.2.3 Воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147–80.

А.2.4 Насос вакуумный или водоструйный.

А.2.5 Трубки пластиковые соединительные.

А.2.6 Стакан по ГОСТ 25336–82, вместимостью 600 $см^3$ – 1 шт.

А.2.7 Электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

А.2.8 Фильтровальная бумага.

А.2.9 Склянка с широким горлом и пришлифованной пробкой.

А.3 Требования безопасности

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

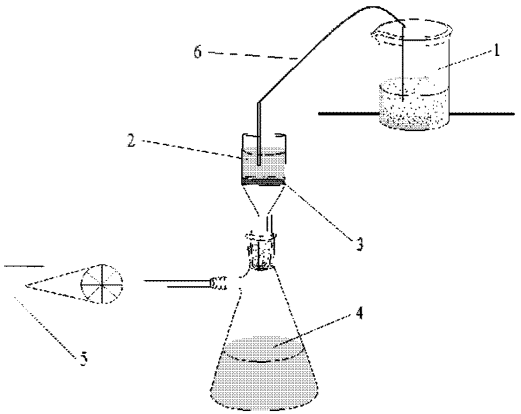
А.4 Требования к квалификации операторов

Фильтрование проб может проводить инженер-химик или лаборант, прошедший специальную подготовку.

А.5 Схема проведения фильтрования

А.5.1 Для очистки от органических веществ мембранные фильтры кипятят в дистиллированной воде три раза по 20 мин, каждый раз меняя воду. Избыток влаги с мембран после кипячения удаляют, промокая их о фильтровальную бумагу. Хранят в склянке с широким горлом с пришлифованной пробкой.

А.5.2 Пробу морской воды фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или фильтр «синяя лента», отбрасывая при этом первые 20 $см^3$ фильтрата. Для этого собирают установку в соответствии с рисунком А.1, помещают фильтр на дно воронки для фильтрования и включают насос. Работу насоса необходимо постоянно контролировать.



1 – проба воды; 2 – воронка для фильтрования; 3 – фильтр; 4 – колба Бунзена; 5 – вакуумный или водоструйный насос; 6 – трубки соединительные.

Рисунок А.1 – Установка для фильтрования пробы воды

Библиография

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

[2] ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

Ключевые слова: вода морская, массовая концентрация, азот общий, нитраты, методика измерений, восстановление в кадмиевом редукторе, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

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

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

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.26.805/01.00305–2011/2013

Массовая концентрация общего азота в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия,
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 52.10.805–2013 «Массовая концентрация общего азота в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия» (24 с.),
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 «Методики (методы) измерений».

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

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

Дата выдачи: 25.07.2013

Генеральный директор МП **В.М. Шершаков**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.26.805/01.00305–2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.805-2013 «Массовая концентрация общего азота в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

Т а б л и ц а 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 находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ± Δ, мкг/дм^3
Общий азот	От 40,0 до 5200,0 включ.	0,02·X +1,15	0,03·X +3,20	0,06·X + 6,25

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Т а б л и ц а 2–Значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мкг/дм^3
Общий азот	От 40,0 до 5200,0 включ.	0,04·X +3,20	0,08·X+8,86

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 52.10.805–2013.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

МП

gost.e-ecolog.ru