МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.10.740–
2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА НИТРИТНОГО В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса

Москва
2010

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.740–2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА НИТРИТНОГО В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса

Москва

2010

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, Е.М. Ульянова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 01.11.2010 г., ГУ «НПО «Тайфун» 15.10.2010 г.

4 УТВЕРЖДЁН Заместителем Руководителя Росгидромета

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ № 18.8 – 2010 выдано 07.06.2010 ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.740–2010 от 15.11.2010 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Нитриты» (С. 93–98)

© ФГУ «ГОИН», 2010

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Требования к показателям точности измерений 2

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам реактивам материалам 3

5 Метод измерений 4

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5

7 Требования к квалификации операторов 5

8 Требования к условиям измерений 5

9 Требования к отбору и хранению проб 6

10 Подготовка к выполнению измерений 6

11 Установление градуировочной зависимости 8

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики 9

13 Порядок выполнения измерений 10

14 Вычисление результатов измерении 11

15 Контроль качества результатов измерений 12

Приложение А (рекомендуемое) Проведение фильтрования проб морских вод 16

Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов нитрита натрия АР1-N-NO2 и АР2-N-NO2 для установления радуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации азота нитритного в морских водах 18

Библиография 23

Введение

Нитриты представляют собой промежуточную ступень в цепи бактериальных процессов окисления аммония до нитратов (процесс нитрификации – в аэробных условиях) и, напротив, восстановления нитратов до аммиака и свободного азота (процесс денитрификации – при недостатке кислорода).

Поскольку в основном нитриты образуются в море в результате окисления солей аммония, они находятся в местах значительного скопления органического вещества отмерших организмов. Концентрация их в морской воде невелика и обычно составляет доли или единицы микрограмма в литре и лишь в редких случаях превышает 15–20 мкг/дм^3. В районах интенсивного перемешивания водных масс они, как правило, отсутствуют.

Одной из особенностей распределения нитритов по глубине моря являются хорошо выраженные максимумы, обычно вблизи нижней границы термоклина и в гипоталасе, где концентрации кислорода снижаются наиболее резко.

Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления NO_2^- в NO_3^-, что указывает на загрязнение водного объекта.

В химической океанографии для определения азота нитритного (нитритов) применяются методы Грисса–Илосвая [1] и Бендшнайдера–Робинсона [2].

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА НИТРИТНОГО В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса

Дата введения – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерении (далее – методика) массовой концентрации азота нитритного в диапазоне от 0 5 до 100 мкг/дм^3 в пробах морских вод и вод морских устьев рек фотометрическим методом с реактивом Грисса.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

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

РМГ 61–2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

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

Примечание – Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4, разделе А.2 (приложение А), разделах Б.3, Б.4 (приложение Б).

3 Требования к показателям точности измерений

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации азота нитритного X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,50 до 100,00 включ.	0,03+0,02X	0,04+0,03X	0,08+0,06X

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

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 50 мм;

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г;

– государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит–ионов ГСО 7479–98 (далее ГСО);

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, переменного объема, с наконечниками 1–5 $см^3$;

– пипетки градуированные по ГОСТ 29227–91, 2-го класса точности, вместимостью 1 $см^3$ – 1 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.;

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

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

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 250 $см^3$ – 7 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.;

– колбы конические по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, вместимостью 100 $см^3$ – 20–30 шт., 250 $см^3$ – 2 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, вместимостью 50 $см^3$;

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

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

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

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

– палочки стеклянные;

– сосуды полиэтиленовые и стеклянные для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,1–1,0 дм^3;

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

– холодильник бытовой.

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

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

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

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

– реактив Грисса по ТУ 6–09–3569–74, ч.д.а. или кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821–78, ч. д. а. и 1-нафтиламин по ТУ 6-09-07-1703-90, ч. д. а.;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6–09–1678–86, «белая лента».

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

5 Метод измерений

Фотометрический метод определения массовой концентрации азота нитритного основан на диазотировании содержащихся в морской воде нитритов сульфаниловой кислотой при последующем взаимодействии образовавшегося диазосоединения с 1–нафтиламином с образованием интенсивно окрашенного азокрасителя.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений азота нитритного в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в правилах [3].

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

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

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

6.5 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

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 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

9 Требования к отбору и хранению проб

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

Пробы морской воды для определения азота нитритного отбирают в склянки с притертыми пробками, либо в полиэтиленовые сосуды, предварительно дважды промытые той же водой. Объем пробы 150–200 $см^3$.

Если пробы морской воды мутные, их следует предварительно профильтровать в соответствии с приложением А.

Анализ проб должен проводиться в течение 5–10 ч после отбора пробы. Возможно хранение проб в течение суток в темноте при 0–4 °С или в замороженном виде в течение месяца. Охлажденным пробам перед анализом необходимо дать нагреться до комнатной температуры.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор реактива Грисса из готового реактива

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 7 сут. При комнатной температуре допустимо хранение не более 2 сут.

10.1.2 Раствор реактива Грисса из сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина

Раствор реактива Грисса готовят непосредственно перед употреблением, смешивая равные объемы растворов сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина.

10.1.2.1 Раствор сульфаниловой кислоты готовят растворением 1 г сульфаниловой кислоты в 300 $см^3$ 12 %-ной уксусной кислоты. Для ускорения растворения смесь можно слегка подогреть в горячей воде. Раствор устойчив в течение 6 мес. при хранении в темной склянке.

10.1.2.2 Раствор 1-нафтиламина готовят растворением 0,2 г 1-нафтиламина в 3–4 каплях ледяной уксусной кислоты с последующим смешиванием с 300 $см^3$ 12 %-ной уксусной кислоты. Допускается окрашивание реактива 1-нафтиламина в слабо-розовый цвет. Полученный раствор хранят в темной склянке в холодильнике не более 1 мес.

10.1.3 Кислота уксусная 12 %-ная

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

10.1.4 Градуировочные растворы

10.1.4.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрит-иона 1,00 $мг/см^3$ (массовая концентрация азота нитритного 0,3045 $мг/см^3$).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. С помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ отбирают 4,10 $см^3$

образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Объем в колбе доводят до метки свежеприготовленной дистиллированной водой и перемешивают.

Массовая концентрация азота нитритного в растворе составляет 25,0 $мг/дм^3$. Градуировочный раствор № 1 можно хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 5 сут.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной меткой отбирают 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки свежеприготовленной дистиллированной водой Массовая концентрация азота нитритного в градуировочном растворе № 2 составляет 2,50 $мг/дм^3$. Раствор хранению не подлежит.

10.1.4.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы натрия азотистокислого (нитрита натрия). Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Б.

11 Установление градуировочной зависимости

11.1 Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 250 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2 , 5 и 10 $см^3$ приливают 0; 0,05; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией азота нитритного 2,50 $мг/дм^3$.

Объемы растворов доводят до меток на колбах свежеприготовленной дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация азота нитритного в полученных растворах составит соответственно 0; 0,5; 5; 10; 20; 50; 100 $мкг/дм^3$.

11.2 Для установления градуировочнои характеристики готовят растворы для градуировки в тройной повторности. Мерным цилиндром

вместимостью 50 $см^3$ отбирают по 50 $см^3$ каждого из приготовленных образцов для градуировки и помещают в сухие конические колбы вместимостью 100 $см^3$. В каждый раствор добавляют по 2,5 $см^3$ реактива Грисса, перемешивают и через час измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 543 нм в кюветах длиной 50 мм относительно дистиллированной воды.

Среднее значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего добавки азота нитритного) вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих добавки азота нитритного.

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

11.3 Градуировочную зависимость необходимо устанавливать не реже одного раза в год и обязательно каждый раз после замены реактивов или регулировки прибора.

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации азота нитритного в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 11.1 (не менее 3 образцов).

12.2 Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия

$$|X - C| \leq \sigma_R, \qquad (1)$$

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

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

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C, мкг/дм^3 (таблица 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 (1), выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градировочную зависимость.

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

13 Порядок выполнения измерений

Мерным цилиндром вместимостью 50 см^3 помещают две аликвоты пробы в сухие колбы вместимостью 100 см^3, добавляют 2,5 см^3 реактива Грисса, раствор тщательно перемешивают и через час измеряют оптическую плотность раствора в кюветах длиной 50 мм при длине волны 543 нм относительно дистиллированной воды. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя дважды по 50 см^3 дистиллированной воды.

14 Вычисление результатов измерений

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

$$A_x = A - A_1, \qquad (2)$$

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

A_1 – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

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

14.2 За результат $\bar{X}$ принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений массовой концентрации азота нитритного, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости *r*, который вычисляют по формуле

$$r = 2{,}77\,\sigma_r, \qquad (3)$$

где σ_r – показатель повторяемости по таблице 1, мкг/дм^3.

Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное измерение рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

14.3 Результат измерений в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

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

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений азота нитритного, для которых выполняется условие повторяемости в соответствии с 14.2, мкг/дм^3,

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

Примечание – В случае, если результат измерений массовой концентрации азота нитритного ниже границы диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 0,5 мкг/дм^3».

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

14.4 При необходимости пересчета массовой концентрации азота нитритного на массовую концентрацию нитритов X_{NO2} используют соотношение

$$X_{NO2} = 3{,}29\bar{X}. \qquad (5)$$

15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Общие положения

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

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

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

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

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости с вероятностью 0,95 (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации азота нитритного 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 0,50 до 100,00 включ.	0,08+0,06X	0,11+0,08X

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

Примечание – Допустимо, на начальном этапе внедрения процедуры внутреннего контроля или при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа морских вод, лабораторные характеристики погрешности устанавливать расчетным способом на основе следующих выражений $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$; $R_л = 0{,}84R$; $\sigma_{к,} = \frac{\sigma_R}{1.2}$.

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.

Примечание – При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием значений предела воспроизводимости R, приведенного в таблице 2

15.2 Оперативный контроль повторяемости

Для оперативного контроля повторяемости отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 13.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (6)$$

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

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r, \qquad (7)$$

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

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

15.3 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений

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

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

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

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

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

C – величина добавки, мкг/дм^3.

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

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

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

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

Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K , \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

Приложение А

(рекомендуемое)

Проведение фильтрования проб морской воды

А.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру проведения фильтрования проб морской воды при наличии в них видимого количества взвешенных частиц (мути).

А.2 Оборудование, вспомогательные устройства

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 или лаборант, имеющий специальную подготовку.

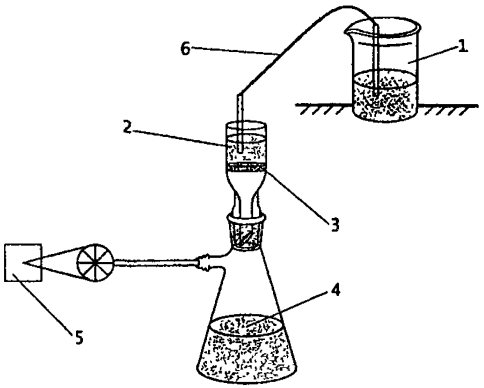
А.5 Схема проведения фильтрования

А.5.1 Очистка мембранных фильтров

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 Проведение фильтрования

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 вакуумный насос. Работу вакуумного 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

Приложение Б

(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов нитрита натрия AP1-N-NO_2 и AP2-N-NO_2 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации азота нитритного в морских водах

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов нитрита натрия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерении массовой концентрации азота нитритного фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Т а б л и ц а Б.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов нитрита натрия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-N-NO_2	AP2-N-NO_2
Аттестованное значение массовой концентрации азота нитритного, мг/дм^3	250,0	2,50
Границы погрешности массовой концентрации азота нитритного (P=0,95), мг/дм^3	± 2,5	± 0,04

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

Б.3.1 Весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, специального или высокого класса точности, с пределом взвешивания не более 200 г и ценой деления не более 0,1 мг.

Б.3.2 Колбы мерные по ГОСТ 1770–74, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 250 $см^3$ – 1 шт. и 500 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.3 Пипетка с одной отметкой по ГОСТ 29169–91, 2-го класса точности, исполнения 2, вместимостью 5 $см^3$ – 1 шт.

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

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

Б.3.6 Шпатель пластмассовый.

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

Б.3.8 Промывалка.

Б.3.9 Склянка из темного стекла для хранения растворов вместимостью 0,25 $дм^3$.

Б.3.10 Холодильник бытовой.

Б.3.11 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.4 Реактивы для приготовления аттестованных растворов

Б.4.1 Натрий нитрит по ГОСТ 4197–74, х.ч.

Б.4.2 Хлорид кальция по ТУ 6–09–4711–81, безводный, ч.

Б.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NO2

Для приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_2 взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,3080 г нитрита натрия ($NaNO_2$), предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч. 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 притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию азота нитритного 250,0 мг/дм^3.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NO_2

Отбирают пипеткой вместимостью 5 см^3 с одной отметкой 5,0 см^3 раствора АР1-N-NO_2 и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию азота нитритного 2,50 мг/дм^3.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-N-NO_2

Приписанное аттестованное значение массовой концентрации азота нитритного C_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 69{,}00}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески нитрита натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

14,01 и 69,00 – молярная масса азота и нитрита натрия, соответственно, г/моль.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_2 выполняют по формуле

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

где C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO_2 аттестованное значение массовой концентрации азота нитритного, мг/см^3;

μ – массовая доля основного вещества (нитрита натрия – $NaNO_2$) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

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

m – масса навески нитрита натрия, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

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

Предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_2 составляют

$$\Delta_1 = 250 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{0{,}3079}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 2{,}5 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-N-NO_2

Приписанное аттестованное значение массовой концентрации азота нитритного C_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

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

где C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO_2 аттестованное значение массовой концентрации азота нитритного, мг/см^3;

V_1 – объем раствора АР1-N-NO_2, отбираемый пипеткой, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_2 выполняют по формуле

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

где C_2 – приписанное раствору АР2-N-NO_2 значение массовой концентрации азота нитритного, мг/дм^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO_2 значение массовой концентрации азота нитритного, мг/дм^3;

Δ_1 – предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_2, мг/дм^3;

V_1 – объем раствора АР1-N-NO_2, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3;

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

Предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_2 составляют

$$\Delta_2 = 2{,}5 \cdot \sqrt{\left(\frac{2{,}5}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}4}{500}\right)^2} = 0{,}04 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации операторов

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

Б.9 Требования к маркировке

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

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-N-NO_2 следует хранить в темной, плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

Аттестованный раствор АР2-N-NO_2 хранению не подлежит.

Библиография

[1] Руководство по методам химического анализа морских вод. – Л.: Гидрометеоиздат, 1977

[2] Методические указания по химическому анализу морских вод для стран членов СЭВ. – Координационный центр стран членов СЭВ, 1977

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

Ключевые слова: вода морская, массовая концентрация, азот нитритный, нитриты, методика выполнения измерений, фотометрический метод

gost.e-ecolog.ru