
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.10.745–
2020

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА НИТРАТНОГО
В МОРСКОЙ ВОДЕ**

**Методика измерений фотометрическим методом
после восстановления в кадмиевом редуторе**

Москва

2020

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ И.В. Архипова, Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, А.Ф. Алюкаева

3 СОГЛАСОВАН:

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 25.11.2020;

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 19.11.2020

4 УТВЕРЖДЕН руководителем Росгидромета 25.11.2020.

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 10.12.2020 №549

5 АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»)

Свидетельство об аттестации методики измерений №103-204/RA.RU.311787-2016/2019 от 17.12.2019, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2019.35861

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 01.12.2020.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.10.745–2020

7 ВЗАМЕН РД 52.10.745–2010 «Массовая концентрация азота нитратного в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом после восстановления в кадмиевом редукторе»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1	Область применения.....	1
2	Нормативные ссылки.....	1
3	Требования к показателям точности измерений.....	4
4	Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам.....	5
4.1	Средства измерений, вспомогательные устройства.....	5
4.2	Реактивы и материалы.....	7
5	Метод измерений.....	8
6	Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	9
7	Требования к квалификации операторов.....	9
8	Требования к условиям измерений.....	10
9	Отбор и хранение проб.....	10
10	Подготовка к выполнению измерений.....	11
10.1	Приготовление растворов и реактивов.....	11
10.2	Подготовка кадмиевого редуктора.....	15
10.3	Приготовление градуировочных растворов.....	17
11	Установление градуировочных зависимостей.....	18
12	Контроль стабильности градуировочной характеристики.....	20
13	Устранение мешающих влияний.....	21
14	Порядок выполнения измерений.....	22
15	Обработка и оформление результатов измерений.....	23
16	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	25
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов калия азотнокислого AP1-N-NO ₃ , AP2-N-NO ₃ , AP3-N-NO ₃ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации азота нитратного в морских водах.....		27
Приложение Б (рекомендуемое) Проведение фильтрования проб морской воды.....		34
Библиография.....		36

Введение

Азот является биогенным элементом, необходимым для существования морских организмов.

Минеральные формы азота в водных объектах представлены, главным образом нитратами, нитритами, аммиаком и ионами аммония.

Нитраты являются конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ, их содержание в воде, как правило, значительно превышает содержание аммонийного и нитритного азота. Отсутствие нитратов в воде приводит к угнетению водорослей, снижению интенсивности процесса фотосинтеза, однако избыток их также приводит к негативным последствиям, вызывая процессы эвтрофирования водного объекта и ухудшение качества воды. Содержание нитратов в водах Мирового океана колеблется в широких пределах от 0 до 600 мкг/дм³ и выше.

Источниками поступления соединений азота в природные воды являются разложение клеток отмерших организмов, прижизненные выделения гидробионтов, атмосферные осадки, фиксация из воздуха в результате жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий. Значительное количество азота может попадать в водные объекты с бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными сточными водами.

Понижение содержания соединений азота в водоемах связано, в основном, с потреблением их водными растениями. Некоторую роль в этом процессе играет денитрификация – перевод связанного азота в свободное состояние. Для нитратов характерно уменьшение содержания в вегетационный период за счет потребления водными растениями и увеличение осенью при отмирании водных организмов и минерализации органических веществ. Максимальное содержание нитратов наблюдается в зимний период.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА НИТРАТНОГО В МОРСКОЙ ВОДЕ

Методика измерений фотометрическим методом после восстановления в кадмиевом редуторе

Дата введения – 2021–02–22

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации азота нитратного в пробах морских вод и водах морских устьев рек в диапазоне от 5,0 до 500,0 мкг/дм³.

При анализе проб воды с массовой концентрацией азота нитратного, превышающей 500 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей нитратов («безнитратной» водой).

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 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 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 61–75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

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

ГОСТ 4165–78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4197–74 Реактивы. Натрий азотисто-кислый. Технические условия

ГОСТ 4204–77 (СТ СЭВ 3856-82) Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217–77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4330–76 Реактивы. Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия

ГОСТ 5821–78 Реактивы. Кислота сульфаниловая. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10652–73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б). Технические условия

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

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

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

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

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

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- межгосударственных рекомендаций (РМГ) – по информационному указателю «Руководящие документы, рекомендации и правила», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года;

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

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

При выполнении измерений в разбавленных пробах погрешность измерения не превышает величины Δ_p , вычисляемой по формуле

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

где Δ – погрешность измерений массовой концентрации азота нитратного в разбавленной пробе по таблице 1, мкг/дм³;

η - степень разбавления.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации азота нитратного, X , мкг/дм^3	Среднее квадратическое отклонение повторяемости σ_r , мкг/дм^3	Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости σ_R , мкг/дм^3	Предел повторяемости $P=0,95$ r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости $P=0,95$ R , мкг/дм^3	Границы абсолютной погрешности $P=0,95$ $\pm \Delta$, мкг/дм^3
от 5,00 до 100,00 включ.	$0,03X+0,27$	$0,08X+0,75$	$0,06 X+0,55$	$0,17X+1,52$	$0,17 X+1,52$
от 100,00 до 500,00 включ.	$0,01 X+0,60$	$0,02X+1,67$	$0,02 X+1,20$	$0,04X+3,34$	$0,04 X+3,34$

3.2 Расчет величины степени разбавления η производится по формуле

$$\eta = 100 / V, \quad (2)$$

где V – аликвота пробы, взятая для выполнения измерений, см^3 .

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Спектрофотометр любого типа, работающий на длине волны 543 нм, с пределом абсолютной допускаемой погрешности коэффициента пропускания не более 1 %, с кюветами длиной 10 и 50 мм.

4.1.2 Весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228, специального и высокого класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,001$ г; $\pm 0,05$ г, соответственно.

4.1.3 рН-метр любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом), с погрешностью измерения рН, не превышающей $\pm 0,1\text{pH}$.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7820 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1% (далее ГСО).

4.1.5 Дозатор лабораторный, переменного объема с наконечниками $1\text{--}5\text{ см}^3$ по ГОСТ 28311.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 или 3 исполнения 1 или 2, вместимостью 1 см^3 – 2 шт., 2 см^3 – 2 шт., 5 см^3 – 3 шт. по ГОСТ 29227.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2, вместимостью 25 см^3 – 1 шт., 5 см^3 – 2 шт., 2 см^3 – 1 шт. по ГОСТ 29169.

4.1.8 Пробирка вместимостью 10 см^3 по ГОСТ 25336.

4.1.9 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а или вместимостью 1000 см^3 – 4 шт., 500 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 2 шт., 100 см^3 – 16 шт. по ГОСТ 1770.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2, вместимостью 50 см^3 – 20 шт., 250 см^3 – 20 шт. по ГОСТ 25336.

4.1.11 Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1 или 3 вместимостью 2000 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 2 шт., 100 см^3 – 2 шт., 50 см^3 – 1 шт., 25 см^3 – 2 шт. по ГОСТ 1770.

4.1.12 Стаканы типа В исполнения 2 вместимостью 1000 см^3 – 1 шт., 400 см^3 – 1 шт. по ГОСТ 25336.

4.1.13 Стакан фарфоровый, вместимостью 150 см³ по ГОСТ 9147.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 типа СВ–19/9.

4.1.15 Воронки лабораторные типа В диаметром 75 мм по ГОСТ 25336.

4.1.16 Ступка с пестиком по № 3 или № 4 по ГОСТ 9147.

4.1.17 Палочки стеклянные.

4.1.18 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336.

4.1.19 Аквадистиллятор ДЭ-4-02 [1].

4.1.20 Холодильник бытовой.

4.1.21 Кадмиевый редуктор (типа редуктор Джонса) для восстановления нитратов - колонка с двумя кранами и впаянной стеклянной пластиной.

4.1.22 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 20 °С до 200 °С с пределами допускаемой абсолютной погрешности ± 2 °С.

4.1.23 Печь муфельная любого типа.

4.1.24 Пластиковые трубки соединительные.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калий азотнокислый (калия нитрат), х.ч. по ГОСТ 4217.

4.2.2 Натрий азотисто-кислый (натрия нитрит), х.ч. по ГОСТ 4197.

4.2.3 Кислота уксусная ледяная, х.ч. по ГОСТ 61.

4.2.4 Кадмий металлический в палочках, ч.д.а. [2].

4.2.5 Кислота сульфаниловая, ч.д.а. по ГОСТ 5821.

4.2.6 Кислота серная, ч.д.а. по ГОСТ 4204.

4.2.7 Медь сернокислая 5-водная (меди сульфат), ч.д.а. по ГОСТ 4165.

4.2.8 Трилон Б, х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 10652.

4.2.9 Реактив Грисса, ч.д.а. [3] или кислота сульфаниловая, ч.д.а. по ГОСТ 5821 и 1-нафтиламин, ч.д.а. [4].

4.2.10 Кадмий хлористый 2,5-водный, ч.д.а. по ГОСТ 4330.

4.2.11 Алюминия окись, ч.д.а [5].

4.2.12 Натрия гидроокись, х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 4328.

4.2.13 Хлороформ очищенный [6].

4.2.14 Хлорид кальция безводный, ч. [7].

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.16 Фильтры бумажные, обеззоленные, «белая лента» [8].

4.2.17 Бумага индикаторная универсальная рН 7–14 [9].

П р и м е ч а н и е – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.2.

5 Метод измерений

Фотометрический метод определения массовой концентрации азота нитратного основан на восстановлении нитратов омедненным металлическим кадмием до нитритов и последующем определении образующихся нитритов по реакции с реактивом Грисса. Максимум оптической плотности в спектре полученного при этом азокрасителя наблюдается при длине волны 543 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений азота нитратного в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и правилах [10].

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2-му 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 Работу по получению кадмиевых опилок и омеднению металлического кадмия следует проводить в резиновых перчатках.

6.6 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 необходимым 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, °С22±5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.).....от 84,0 до106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при 25 °С, не более, %.....80;
- напряжение в сети, В..... 20±10;
- частота переменного тока, Гц.....50±0,2.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

Пробы морской воды для определения азота нитратного отбирают в склянки с плотно закрывающимися пробками, либо в полиэтиленовые сосуды, предварительно дважды промытые той же водой вместимостью 250 см³.

Анализ проб должен проводиться в период времени от 5 до 10 ч после отбора пробы. Возможно хранение проб в течение суток в темноте при температуре от 0 °С до 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 10,0 г сухого, растертого в ступке до однородной массы реактива Грисса и растворяют его в 100 см³ 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.

10.1.2 Кислота уксусная 12 %-ная

Раствор уксусной кислоты готовят разведением дистиллированной водой 25 см³ ледяной уксусной кислоты до 200 см³. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.3 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.

10.1.3.1 Раствор сульфаниловой кислоты готовят растворением 1,0 г сульфаниловой кислоты в 300 см³ 12 %-ной уксусной кислоты. Для ускорения растворения смесь можно слегка подогреть в горячей воде. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темной склянке.

10.1.3.2 Раствор 1-нафтиламина готовят растворением 0,2 г 1-нафтиламина в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты с

последующим смешиванием с 300 см³ 12 %-ной уксусной кислоты. Допускается окрашивание реактива 1-нафтиламина в слабо-розовый цвет. Полученный раствор хранят в темной склянке.

10.1.4 Раствор меди сернокислой 5-водной (сульфата меди)

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют 20,0 г сульфата меди в дистиллированной воде.

10.1.5 Кадмий металлический омедненный

В стакан или колбу вместимостью 1000 см³ помещают 100,0 г гранулированного кадмия с размером гранул от 1 до 2 мм или кадмиевых опилок и промывают несколько раз дистиллированной водой подкисленной из расчета одна–две капли концентрированной серной кислоты на 500 см³ воды. Промывную воду сливают и добавляют в колбу 500 см³ раствора сульфата меди по 10.1.4. Интенсивно перемешивают до полного обесцвечивания раствора сульфата меди.

Для получения кадмиевых опилок, кадмиевую палочку измельчают грубым напильником. Размер опилок должен быть от 1 до 2 мм.

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

10.1.6 Раствор натрия гидроокиси 40 %-ный

В фарфоровый стакан вместимостью 150 см³ добавляют 40,0 г гидроокиси натрия и 60 см³ дистиллированной воды. Перемешивают стеклянной палочкой. Осторожно, раствор сильно нагревается!

10.1.7 Раствор трилона Б

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют 38,0 г трилона Б в 500 см³ дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Раствор переливают в коническую или плоскодонную колбу вместимостью 1000 см³ и 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 при хранении в полиэтиленовой посуде, перед применением необходимо проконтролировать pH раствора.

10.1.8 Раствор нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 100 мг/дм³

Для приготовления раствора нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 100 мг/дм³ взвешивают в бюксе 0,36 г KNO₃, 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 см³, 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 от 4 °С до 5 °С.

10.1.9 Раствор нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 500 мкг/дм³

Для приготовления раствора нитрата калия с массовой концентрацией азота нитратного 500 мкг/дм³ пипеткой с одной меткой отбирают 5 см³ раствора нитрата калия концентрацией

100 мг/дм³ и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация азота нитратного в растворе составляет 500 мкг/дм³.

10.1.10 Стабилизирующий раствор

Раствор нитрата калия с массовой концентрацией 500 мкг/дм³ переливают в мерный цилиндр вместимостью 2000 см³. Доводят pH раствора нитрата калия до 9,6 прибавлением раствора трилона Б, контролируя pH раствора с помощью pH-метра или по универсальной индикаторной бумаге.

10.1.11 Раствор нитрита натрия с массовой концентрацией азота нитритного 250 мг/дм³

Взвешивают в бюксе 0,31 г нитрита натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см³, 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.

10.1.12 Раствор нитрита натрия с массовой концентрацией азота нитритного 500 мкг/дм³

Отбирают 0,5 см³ раствор нитрита натрия с массовой концентрацией азота нитритного 250 мг/дм³ пипеткой вместимостью 1 см³ в мерную колбу вместимостью 250 см³. Объем раствора

доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранению не подлежит.

10.1.13 Кадмий хлористый 10%-ный

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют 125,0 г 2,5-водного хлористого кадмия в 400 см³ дистиллированной воды и доводят объем до метки. Раствор устойчив.

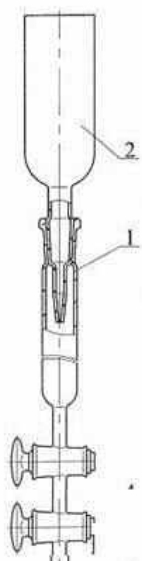
10.1.14 Оксид алюминия

Оксид алюминия прокаливают при 600 °С в течение 4 ч. Хранят в посуде с пришлифованной пробкой 6 мес.

10.2 Подготовка кадмиевого редуктора

10.2.1 Перед заполнением кадмием редуктор (рисунок 1) 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 от 15 до 17 см.

Заполненный редуктор промывают дистиллированной водой с добавкой щелочного раствора трилона Б (2 см³ раствора трилона Б на 100 см³ дистиллированной воды). Затем пропускают через редуктор от 1 до 2 дм³ стабилизирующего раствора, приготовленного по 10.1.10 со скоростью от 8 до 10 см³/мин. Скорость истечения регулируют верхним краном редуктора.



1 – колонка с двумя кранами и впаянной стеклянной пластиной; 2 – воронка.

Рисунок 1 – Кадмиевый редуктор

10.2.2 Для определения оптимальной скорости берут от 3 до 4 порций по 100 см^3 стабилизирующего раствора и пропускают их через редуктор со скоростью в интервале от 8 до $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Первые $50\text{--}55 \text{ см}^3$ каждой порции раствора, прошедшего через редуктор, отбрасывают, последующие 25 см^3 отбирают в коническую колбу, добавляют $1,25 \text{ см}^3$ реактива Грисса и через 1 ч измеряют оптическую плотность. Сравнивают оптические плотности растворов, полученные при разных скоростях истечения. Оптимальной является скорость, при которой оптическая плотность раствора максимальна.

Когда определена оптимальная скорость истечения, положение верхнего крана фиксируется, и работа с редуктором ведется только при помощи нижнего крана.

10.2.3 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/дм³. Для этого к 25 см³ раствора нитрита натрия с концентрацией азота нитритного 500 мкг/дм³ добавить 1,25 см³ реактива Грисса и через 1 ч 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, n , %, определяется по формуле

$$n = A(\text{NO}_3^-)/A(\text{NO}_2^-) \cdot 100, \quad (3)$$

где $A(\text{NO}_3^-)$ – оптическая плотность пропущенного с оптимальной скоростью стабилизирующего раствора за вычетом оптической плотности холостой пробы;

$A(\text{NO}_2^-)$ – оптическая плотность раствора нитрита натрия, за вычетом оптической плотности холостой пробы;

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

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрат-иона 1,00 мг/см³ (концентрация азота нитратного 0,2257 мг/см³).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. С помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ отбирают 4,45 см³ раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем в колбе доводят до метки

дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе составляет $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

10.3.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают $25,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 2 составляет $2,5 \text{ мг/дм}^3$. Градуировочный раствор № 2 хранению не подлежит.

10.3.3 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы азота нитратного, приготовленные из калия азотнокислого (нитрата калия). Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении А.

11 Установление градуировочных зависимостей

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

Диапазон первый для массовых концентраций азота нитратного от $5,00$ до $100,00 \text{ мкг/дм}^3$.

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток 1 , 2 и 5 см^3 приливают 0 ; $0,2$; $0,4$; $0,8$; $1,6$; $2,4$; $3,2$; $4,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота $2,5 \text{ мг/дм}^3$. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой.

Массовая концентрация азота нитратного в полученных растворах составит соответственно 0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0 мкг/дм³.

Диапазон второй для массовых концентраций азота нитратного от 100,00 до 500,00 мкг/дм³.

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью градуированных пипеток 1, 2 и 5 см³ приливают 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см³ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10,0 мг/дм³.

Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой.

Массовая концентрация азота нитратного в полученных растворах составит соответственно 0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0; 300,0; 400,0; 500,0 мкг/дм³.

11.2 Для установления градуировочных характеристик образцы переливают в конические колбы вместимостью 150 см³ и проводят определение в соответствии с 14.1.

Растворы для градуировки с концентрацией нитратного азота от 5,0 до 100 мкг/дм³ измеряют в кювете длиной 50 мм, образцы с концентрацией от 100 до 500 мкг/дм³ в кювете длиной 10 мм относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта (раствора, не содержащего добавки азота нитратного) измеряют в обеих кюветах. Значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности растворов, содержащих добавки азота нитратного.

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

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

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации азота нитратного в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 11.1 (не менее трех для каждой градуировочной зависимости). Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одного диапазона измерений, если второй диапазон не будет использован для расчета результатов анализа в данной серии проб.

12.2 Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия

$$|X - C| \leq \sigma_R, \quad (4)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации азота нитратного в образце, мкг/дм³;

C – расчетное значение массовой концентрации азота нитратного в образце, полученное при приготовлении градуировочных растворов из ГСО, мкг/дм³;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C в соответствии с таблицей 1, мкг/дм³.

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 (4), устанавливают новую градуировочную зависимость.

12.3 Разность между результатом измерения X и расчетным значением массовой концентрации азота нитратного в образце C , полученное при приготовлении градуировочных растворов из ГСО 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 градуировочные зависимости.

13 Устранение мешающих влияний

13.1 Если пробы морской воды мутные, их фильтруют в соответствии с приложением Б.

13.2 В случае присутствия в морской воде сероводорода, его удаляют осаждением при добавлении 10 %-ного раствора хлорида кадмия. Пробы, обработанные хлоридом кадмия, фильтруют через бумажный фильтр «белая лента».

13.3 Пробы морской воды, содержащие гумусовые кислоты (что характерно, в частности, для прибрежных вод Балтийского, Азовского морей и Северного Каспия), перед выполнением анализа обрабатывают оксидом алюминия, подготовленным согласно 10.1.14. Для этого пробу морской воды помещают в колбу и добавляют от 5,0 до 7,0 г оксида алюминия на каждые 100 см³ пробы и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе

отстояться и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата следует отбросить, а из остальной порции отбирают необходимую для анализа аликвоту.

14 Порядок выполнения измерений

14.1 Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают пробу морской воды в сухую колбу вместимостью 150 см³, добавляют 2 см³ щелочного раствора трилона Б, тщательно перемешивают и пропускают через кадмиевый редуктор с оптимальной скоростью. Первые 50-55 см³ пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают. Мерный цилиндр вместимостью 25 см³ предварительно ополаскивают тем же раствором и отбирают в него следующую порцию раствора объемом 25 см³.

Пробу объемом 25 см³ переносят в колбу или стакан вместимостью 50 см³ и добавляют 1,25 см³ реактива Грисса. Раствор тщательно перемешивают и через 1 ч измеряют оптическую плотность в кюветах длиной 10 или 50 мм при длине волны 543 нм относительно дистиллированной воды.

Если полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки градуировочной характеристики в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм, то проводят процедуру измерения нитратов после разбавления пробы «безнитратной» водой.

14.2 Одновременно выполняют холостое определение, используя 25 см³ анализируемой пробы воды с добавкой реактивов в соответствии с 14.1 (без пропускания через редуктор).

При определении азота нитратного в разбавленной пробе, для холостого определения используют 25 см³ анализируемой пробы, разбавленной в той же пропорции.

П р и м е ч а н и е – Если предварительно установлено, что в пробе отсутствует азот нитритный, допускается для холостого определения использовать 25 см³ дистиллированной воды.

14.3 Перед пропуском каждой новой серии проб анализируемой воды с неизвестной массовой концентрацией азота нитратного редуктор промывают не менее чем 100 см³ дистиллированной воды с добавкой щелочного раствора трилона Б (2 см³ раствора трилона Б на 100 см³ дистиллированной воды).

15 Обработка и оформление результатов измерений

15.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее массовой концентрации азота нитратного в пробе по формуле

$$A_x = A - A_1, \quad (5)$$

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

A_1 – значение оптической плотности холостой пробы.

15.2 По соответствующей градуировочной характеристике находят массовую концентрацию азота нитратного в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, согласно полученному значению оптической плотности A_x .

Если проводилось разбавление исходной пробы воды, то полученный результат X умножают на величину степени разбавления (η), рассчитанную по (2).

15.3 За результат измерений массовой концентрации азота нитратного в морской воде принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (6)$$

где X_1, X_2 – значения двух параллельных определений массовой концентрации азота нитратного, мкг/дм³;

r – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 1, мкг/дм³.

Если условие (6) не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, 5.2.2.

15.4 Результат измерений $X_{и}$, мкг/дм³, в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

где X – массовая концентрация азота нитратного, найденная по градуировочной характеристике, мкг/дм³;

$\pm \Delta$ – значение границ абсолютной погрешности измерений для данной массовой концентрации азота нитратного (таблица 1), мкг/дм³.

П р и м е ч а н и е – В случае, если результат измерений массовой концентрации азота нитратного ниже границы первого диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 5,0 мкг/дм³».

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

15.5 При необходимости пересчета массовой концентрации азота нитратного на массовую концентрацию нитратов X_{NO_3} используют соотношение

$$X_{\text{NO}_3} = 4,43 \cdot X, \quad (8)$$

где X – массовая концентрация азота нитратного, найденная по градуировочной характеристике, мкг/дм³;

4,43 – коэффициент пересчета.

16 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.1 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях повторяемости (ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002, пункт 3.14) при $P=0,95$ не должно превышать значения предела повторяемости r , приведенного в таблице 1.

Если абсолютная величина разности превышает значение предела повторяемости r , то выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

16.2 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002, пункт 3.18) при $P=0,95$ не должно превышать значения предела воспроизводимости R , приведенного в таблице 1.

При превышении предела воспроизводимости необходимо выяснить, обусловлено ли расхождение в результатах различием в испытываемых пробах: пробы должны быть идентичными при их рассылке в лаборатории (или анализе в одной лаборатории в

условиях внутрилабораторной прецизионности) оставаться идентичными во время транспортирования и на протяжении любых интервалов времени, которые могут предшествовать периоду фактического выполнения измерений. Для проверки прецизионности в условиях повторяемости каждая из лабораторий должна следовать процедурам, изложенным в ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (пункт 5.2.2).

16.3 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (пункт 6.2.2), используя метод контроля стабильности стандартного (среднеквадратичного) отклонения повторяемости.

Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

При неудовлетворительных результатах контроля, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

В случае возникновения спорной ситуации следует руководствоваться положениями ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (пункты 5.3.3-5.3.4).

Приложение А

(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов калия азотнокислого AP1-N-NO₃, AP2-N-NO₃, AP3-N-NO₃ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации азота нитратного в морских водах

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов азота нитратного, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации азота нитратного в морских водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Т а б л и ц а А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов азота нитратного

Характеристика	Единица измерения	Шифр аттестованного раствора		
		AP1-N-NO ₃	AP2-N-NO ₃	AP3-N-NO ₃
Аттестованное значение массовой концентрации азота нитратного	мг/дм ³	250,0	10,00	2,50
Границы абсолютной погрешности массовой концентрации азота нитратного (P=0,95)	мг/дм ³	0,6	0,04	0,03

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, высокого (II) класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,05$ г.

А.3.2 Колбы мерные, не ниже 2 класса точности исполнения 2 или 2а, вместимостью 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 2 шт. по ГОСТ 1770.

А.3.3 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2, вместимостью 5 см^3 – 1 шт., 20 см^3 – 1 шт. по ГОСТ 29169.

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

А.3.5 Воронка лабораторная диаметром 56 мм по ГОСТ 25336.

А.3.6 Шпатель пластмассовый.

А.3.7 Эксикатор, исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336.

А.3.8 Промывалка.

А.3.9 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

А.4 Реактивы для приготовления аттестованных растворов

А.4.1 Калий азотнокислый (калия нитрат), х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 4217.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

А.4.3 Хлорид кальция безводный, ч. [7].

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора AP1-N-NO₃

Для приготовления аттестованного раствора азота нитратного AP1-N-NO₃ на весах взвешивают в бюксе $0,45$ г калия азотнокислого (KNO₃), предварительно высушенного в сушильном шкафу при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , растворяют в свежеприготовленной (остуженной) дистиллированной воде, доводят объём

раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию азота нитратного 250,0 мг/дм³.

A.5.2 Приготовление аттестованного раствора AP2-N-NO₃

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ раствора AP1-N-NO₃ и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе свежеприготовленной дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию азота нитратного 10,00 мг/дм³.

A.5.3 Приготовление аттестованного раствора AP3-N-NO₃

Отбирают пипеткой вместимостью 5 см³ с одной отметкой 5,0 см³ раствора AP1-N-NO₃ и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию азота нитратного 2,50 мг/дм³.

A.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

A.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации азота нитратного C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 101,1}, \quad (\text{A.1})$$

где m – масса навески нитрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

14,01 и 101,1 – молярная масса азота и нитрата калия, соответственно, г/моль.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности Δ_1 , мг/дм³, приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃ выполняют по формуле

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

где C_1 – приписанное раствору AP1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

μ – массовая доля основного вещества (KNO₃) 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 нитрата калия, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Приведем расчет предельных границ возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃.

Пример –

$$\Delta_1 = 250 \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,4510}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,59 \text{ мг/дм}^3$$

А.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации азота нитратного C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

где V_1 – объем раствора AP1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности Δ_2 , мг/дм³, приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO₃ выполняют по формуле

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

где C_2 – приписанное раствору AP2-N-NO₃ значение массовой концентрации азота нитратного, мг/дм³;

C_1 – приписанное раствору AP1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

Δ_1 – предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃, мг/дм³;

V_1 – объем раствора AP1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Приведем расчет предельных границ возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO₃.

Пример –

$$\Delta_2 = 10,00 \sqrt{\left(\frac{0,59}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,039 \text{ мг/дм}^3$$

А.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP3-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота C_3 , мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_3}, \quad (\text{A.5})$$

где V_1 – объем раствора AP1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³;

V_3 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет предельных границ возможных значений погрешности Δ_3 , мг/дм³, приготовления аттестованного раствора AP3-N-NO₃ выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{A.6})$$

где C_3 – приписанное раствору AP3-N-NO₃ значение массовой концентрации азота нитратного, мг/дм³;

C_1 – приписанное раствору AP1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

Δ_1 – предельные границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃, мг/дм³;

V_1 – объем раствора AP1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Приведем расчет предельных границ возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-N-NO₃.

Пример –

$$\Delta_3 = 2,5 \sqrt{\left(\frac{0,59}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{500}\right)^2} = 0,026 \text{ мг/дм}^3.$$

A.7 Требования безопасности

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

A.8 Требования к квалификации операторов

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

A.9 Требования к маркировке

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

A.10 Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-N-NO₃ следует хранить в холодильнике в темной склянке не более 6 мес.

Аттестованный раствор AP2-N-NO₃ следует хранить в холодильнике в плотно закрытой темной склянке не более 5 сут.

Аттестованный раствор AP3-N-NO₃ используют в день приготовления, хранению не подлежит.

Приложение Б

(рекомендуемое)

Проведение фильтрования проб морской воды

Б.1 Назначение и область применения

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

Б.2 Оборудование, вспомогательные устройства

Б.2.1 Колба с тубусом (Бунзена) вместимостью 500 см³ по ГОСТ 25336.

Б.2.2 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по [8].

Б.2.3 Воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147.

Б.2.4 Насос вакуумный или водоструйный.

Б.2.5 Трубки пластиковые соединительные.

Б.2.6 стакан типа В исполнения 2 вместимостью 600 см³ – 1 шт. по ГОСТ 25336.

Б.2.7 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

Б.2.8 Фильтровальная бумага.

Б.2.9 Слянка с широким горлом и пришлифованной пробкой.

Б.3 Требования безопасности

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

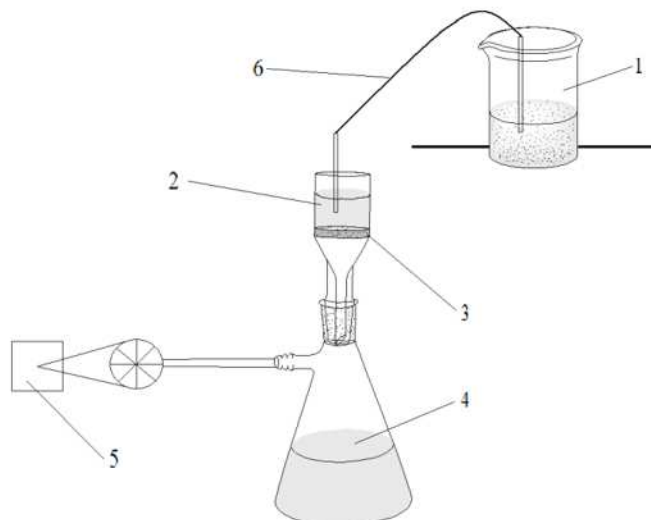
Б.4 Требования к квалификации операторов

Фильтрование проб может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

Б.5 Схема проведения фильтрования

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.

Пробу морской воды фильтруют через фильтр «синяя лента», отбрасывая при этом первые 20 см³ фильтрата. Для этого собирают установку в соответствии с рисунком Б.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 Б.1 – Установка для фильтрования пробы воды

Библиография

- | | | |
|------|---|---|
| [1] | Технические условия
ТУ 9452-007-33142130-
2000 | Аквадистиллятор электрический
аптечный ДЭ-4-02 «ЭМО» |
| [2] | Технические условия
ТУ 6-09-5434-88 | Кадмий в палочках и
гранулированный |
| [3] | Технические условия
ТУ 6-09-3569-86 | Реактив Грисса чистый для
анализа, чистый |
| [4] | Технические условия
ТУ 6-09-07-1703-90 | I-нафтиламин (I-Аминонафталин;
альфа-Нафтиламин) чистый для
анализа, чистый |
| [5] | Технические условия
ТУ 6-09-426-75 | Алюминий окись, квалификаций
чистый для анализа, чистый |
| [6] | Технические условия
ТУ 6-09-06-800-76 | Хлороформ |
| [7] | Технические условия
ТУ 6-09-4711-81 | Реактивы. Кальций хлористый
(обезвоженный), чистый |
| [8] | Технические условия
ТУ 6–09–1678–86 | Фильтры обеззоленные (белая,
красная, синяя ленты) |
| [9] | Технические условия
ТУ 6-09-1181-76 | Бумага индикаторная
универсальная |
| [10] | Правила по технике безопасности при производстве
наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.:
Гидрометеиздат, 1983 | |

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

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер ре- гистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изменен- ной	заменен- ной	новой	аннули- рованной			внесе- ния изм.	введе- ния изм.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

119361, Москва, ул. Озерная, 46. Факс: 8 (495) 437 56 66. E-mail: office@vniims.ru

ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-204/RA.RU311787-2016/2019

Методика измерений массовой концентрации азота нитратного в морской воде
 наименование измеряемой величины
фотометрическим методом после восстановления в кадмиевом редуторе,
 объект, метод
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением
«Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)
(119034, г. Москва, Кропоткинский пер., д. 6)
 и регламентированная в документе: «Массовая концентрация азота нитратного в
морской воде. Методика измерений фотометрическим методом после
восстановления в кадмиевом редуторе,
утвержденном в 2019 г. и содержащем 37 стр.,
 обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 «Об
 утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений,
 референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения»,
 ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных
 вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений,
исследований методики измерений
 теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, др. виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует
 предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными
 метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего
 свидетельства.

Первый заместитель директора по науке

Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 103

Б.М. Пашаев

«17» декабря 2019 г.

МС16/ 12562

Результаты метрологической аттестации

1. Значения приписанных характеристик погрешности

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, пределов повторяемости и воспроизводимости и точности методики измерений представлены в таблице.

Таблица – Метрологические характеристики методики измерений

Диапазон измерений массовой концентрации азота нитратного, X , мкг/дм^3	Среднее квадратическое отклонение повторяемости σ_r , мкг/дм^3	Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости σ_R , мкг/дм^3	Предел повторяемости $P=0,95$ r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости $P=0,95$ R , мкг/дм^3	Границы абсолютной погрешности $P=0,95$ $\pm \Delta$, мкг/дм^3
от 5,00 до 100,00 включ.	$0,03X+0,27$	$0,08X+0,75$	$0,06X+0,55$	$0,17X+1,52$	$0,17X+1,52$
от 100,00 до 500,00 включ.	$0,01X + 0,60$	$0,02X + 1,67$	$0,02X + 1,20$	$0,04X + 3,34$	$0,04X + 3,34$

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 16 методики измерений «Массовая концентрация азота нитратного в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом после восстановления в кадмиевом редуторе».

Начальник отдела 103

Б.М. Пашаев

Главный научный сотрудник

Ю.Е. Лукашов

Научный сотрудник

А.С. Кузнецова